



**SKRIPSI - TK 141581**

**PRODUKSI ASAM LEVULINAT TANPA KATALIS DARI  
BUAH TREMBESI DALAM AIR SUBKRITIS**

**Dedik Setiawan  
NRP. 2314106032**

**Irfan Fahrurozy  
NRP. 2314106040**

**Dosen Pembimbing I  
Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.  
NIP.1978 07 16 2008 12 2002**

**Dosen Pembimbing II  
Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est  
NIP.1949 11 17 1976 12 1001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2017**



**FINAL PROJECT - TK 141581**

**LEVULINIC ACID PRODUCTION WITHOUT  
CATALYST FROM TREMBESI FRUIT ON  
SUBCRITICAL WATER**

**Dedik Setiawan  
NRP. 2314106032**

**Irfan Fahrurozy  
NRP. 2314106040**

**First Advisor  
Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.  
NIP.1978 07 16 2008 12 2002**

**Second Advisor  
Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est  
NIP.1949 11 17 1976 12 1001**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY FACULTY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUT OF TECHNOLOGY  
SURABAYA 2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

### “PRODUKSI ASAM LEVULINAT TANPA KATALIS DARI BUAH TREMBESI DALAM AIR SUBKRITIS”

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik  
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

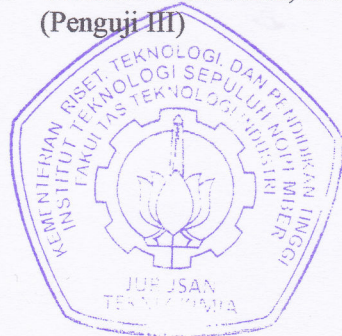
**Dedik Setiawan**  
**Irfan Fahrurozy**

**NRP. 2314 106 032**  
**NRP. 2314 106 040**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D.  
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl.Est  
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng.  
(Penguji I)
4. Dr. Yeni Rahmawati, S.T., M.T.  
(Penguji II)
5. Orchidea Rahmaniah, S.T., M.T.  
(Penguji III)

*Siti Zullaikah*  
.....  
*Rachimoellah*  
.....  
*Sugeng Winardi*  
.....  
*Yeni Rahmawati*  
.....  
*Orchidea Rahmaniah*  
.....



**Surabaya, Januari, 2017**

# **PRODUKSI ASAM LEVULINAT TANPA KATALIS DARI BUAH TREMBESI DALAM AIR SUBKRITIS**

**Nama/NRP** : Dedik Setiawan/2314 106 032  
Irfan Fahrurrozy/2314 106 040  
**Jurusan** : Teknik Kimia  
**Pembimbing** : Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST

## **ABSTRAK**

Asam levulinat merupakan produk intermediat yang dapat diproses lebih lanjut sebagai *precursor* pada berbagai industri. Dengan melihat potensi tersebut perlu dikembangkan metode pemrosesan pembuatan asam levulinat, salah satunya dengan memanfaatkan teknologi air subkritis sebagai metode pemrosesan dengan memanfaatkan buah trembesi. Penggunaan CO<sub>2</sub> sebagai gas penekan pada kondisi air subkritis menghasilkan kondisi asam, sehingga dapat menggantikan fungsi katalis asam pada proses pembuatan asam levulinat dan dapat mempengaruhi terhadap hasil asam levulinat. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh tekanan operasi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan waktu tinggal 240 menit yang tetap terhadap konversi glukosa dan yield asam levulinat dari buah trembesi. Variabel tekanan yang digunakan adalah 40, 50, 60, 70 dan 80 bar dengan air subkritis pada waktu tinggal 240 menit temperatur 200 °C dan rasio buah 5 gram dengan air sebagai pelarut 40 ml. Glukosa dalam daging buah trembesi sebesar 12,12 %b/b. Konversi glukosa tertinggi sebesar 97,69% dan yield asam levulinat didapatkan dari proses hidrotermal airsubkritis terbaik sebesar 22,25 % b/b pada tekanan 80 bar.

Kata kunci : Buah Trembesi, Asam Levulinat, Air Subkritis

# LEVULINIC ACID PRODUCTION WITHOUT CATALYST FROM TREMBESI FRUIT ON SUBCRITICAL WATER

**Nama/NRP** : Dedik Setiawan/2314 106 032  
Irfan Fahrurrozy/2314 106 040  
**Jurusan** : Teknik Kimia  
**Pembimbing** : Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST

## ABSTRACT

*Levulinic acid is an intermediate product which can be process further as a precursor to the various industry and others. By looking at the potential need to be developed processing methods levulinic acid production, one of them by using subcritical water technology as a method of processing by utilizing a trembesi fruit. Using CO<sub>2</sub> as pressuring gas on using subcritical to produce acid condition, it can be change acid catalyst on producing levulinic acid and able to can affect the results levulinic acid. The purpose of this research is studying the effect of CO<sub>2</sub> pressure on the condition of subcritical water with a temperature of 200 °C and a retention time of 240 minutes fixed to the conversion of glucose and yield of levulinic acid from trembesi fruit. The variables used were pressure 40, 50, 60, 70 and 80 Bar with subcritical water at a pressure of 40 bar and a temperature of 200 °C ratio of 5 grams of fruit with 40 ml of waters as solvent. Glucose on pond of trembesi fruit is 12,12 %wt. The highest conversion of glucose is 97,69% and optimum yield of levulinic acid was obtained by hydrothermal subcritical water process is 22,25 %wt at 80 bar.*

*Keywords : Trembesi Fruit, Levulinic Acid, Subcritical Water*

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan Skripsi ini yang berjudul "Produksi Asam Levulinat dari Buah Trembesi menggunakan Metode Air Subkritis" yang merupakan salah satu syarat kelulusan bagi mahasiswa Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.

Keberhasilan penulisan Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

- (1) Orang tua kami yang selalu member doa, dukungan, dan motivasi dalam pengerjaan Laporan Skripsi ini.
- (2) Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D sebagai dosen pembimbing I Skripsi atas kesediaan dan kesabarannya untuk memberikan bimbingan, arahan, dan motivasi kepada penulis selama mengerjakan Laporan Skripsi.
- (3) Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST sebagai dosen pembimbing II Skripsi atas kesediaan dan kesabarannya untuk memberikan bimbingan, arahan, dan motivasi kepada penulis selama mengerjakan Laporan Skripsi.
- (4) Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST sebagai Kepala Laboratorium yang senantiasa memberi dukungan mengerjakan Laporan Skripsi.
- (5) Bapak Marsaid sebagai penanggung jawab Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi yang banyak membantu tentang urusan laboratorium.
- (6) Bapak Ketua Jurusan dan Bapak/Ibu Dosen Teknik Kimia ITS yang telah member ilmu sehingga dapat diterapkan dalam Laporan Skripsi ini.
- (7) Bapak dan Ibu karyawan TU yang telah banyak membantu;
- (8) Rekan-rekan seperjuangan Laporan Skripsi dari teman teman LJ Genap yang sudah membantu dalam bertuk

wawasan serta informasi dan memori-memori yang tak terlupakan selama Laporan Skripsi.

- (9) Rekan-rekan laboratorium biomassa yang selalu memberi masukan, motivasi dan menghibur dikala jenuh melanda. Terima kasih sudah menjadi bagian dalam mengerjakan Laporan Skripsi dan telah baik membantu kami.
- (10) Semua pihak yang telah membantu namun tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga tugas akhir ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, 26 Januari 2017

Penyusun

## DAFTAR ISI

Halaman Judul	
Lembar Pengesahan	
Abstrak .....	i
Abstract .....	ii
Kata Pengantar .....	iii
Daftar Isi .....	v
Daftar Gambar .....	vi
Daftar Tabel .....	vii

### **BAB I PENDAHULUAN**

I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Perumusan Masalah .....	6
I.3 Tujuan Penelitian .....	6
I.4 Manfaat Penelitian .....	7

### **BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

II.1 Trembesi .....	9
II.2 Glukosa .....	12
II.3 Asam Levulinat .....	13
II.4 Macam-macam metode produksi asam levulinat .....	15
II.4.1 Proses Biofine .....	15
II.4.2 Proses berbasis katalis homogen dan heterogen .....	16
II.4.2.1 Proses berbasis katalis homogen .....	16
II.4.2.2 Proses berbasis katalis heterogen .....	17
II.4.3 Ekstraksi pelarut .....	19
II.5 Cairan superkritis .....	21
II.6 Air Subkritis .....	21
II.7 Karbondioksida .....	24
II.8 Hubungan pH dari CO <sub>2</sub> -saturated Water pada pengaruh temperature dan tekanan .....	25

### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

III.1 Variabel Penelitian .....	31
III.1.1 Variabel Tetap .....	31
III.1.2 Variabel Bebas .....	31



III.1.3 Variabel Respon.....	31
III.2 Bahan dan Alat Penelitian.....	31
III.2.1 Bahan Penelitian .....	31
III.2.2 Alat Penelitian.....	31
III.3 Prosedur Metode Penelitian .....	32
III.3.1 Prosedur pre-treatment buah trembesi .....	32
III.3.2 Prosedur pembuatan asam levulinat .....	33
III.3.3 Prosedur analisa glukosa .....	34
III.3.3.1 Prosedur analisa glukosa dengan HPLC. ....	34
III.3.4 Prosedur Analisa Asam Levulinat .....	35
III.3.4.1 Prosedur Analisa Asam Levulinat dengan HPLC .....	35
III.4 Skema Alat.....	37
III.5 Diagram Alir Penelitian .....	38
III.5.1 Pre-treatment buah trembesi ( <i>Albizia saman</i> ).....	38
III.5.2 Diagram alir pembuatan asam levulinat .....	38
<b>BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Hasil Penelitian.....	41
IV.1.1 Karakteristik dan komposisi daging buah trembesi..	42
IV.2 Pembentukan asam levulinat dalam Air Subkritis.....	45
IV.2.1 Pengaruh tekanan terhadap pH operasi dalam system CO <sub>2</sub> -water .....	45
IV.2.2 Pengaruh tekanan terhadap kandungan glukosa sisir pada produk & pengaruh tekanan terhadap konversi glukosa .....	48
IV.2.3 Pengaruh tekanan terhadap yield asam levulinat yang dihasilkan .....	51
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
V.1 Kesimpulan .....	55
V.2 Saran .....	55
DAFTAR PUSTAKA.....	viii
APPENDIKS	

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	(a) Pohon trembesi, dan (b) Buah trembesi .....	9
<b>Gambar II.2</b>	(a) Proyeksi hawort struktur glukosa { $\alpha$ -D glukosa} (b) Bentuk rantai D-glukosa .....	12
<b>Gambar II.3</b>	Reduksi furfural menjadi asam levulinat .....	16
<b>Gambar II.4</b>	Mekanisme reaksi dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis asam $H_2SO_4$ . Glukosa (1), HMF (2), Asam Levulinat (3), asam format (4) .....	17
<b>Gambar II.5</b>	Mekanisme reaksi konversi selulosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis logam $CrCl_3$ .....	19
<b>Gambar II.6</b>	Proses biofine .....	21
<b>Gambar II.7</b>	Fase air pada suhu dan tekanan yang berbeda .....	23
<b>Gambar II.8</b>	Diagram Fase $CO_2$ .....	25
<b>Gambar II.9</b>	Korelasi pH terhadap fraksi mol $CO_2$ .....	29
<b>Gambar III.1</b>	Proses pre-treatment .....	32
<b>Gambar III.2</b>	Proses pembuatan asam levulinat .....	34
<b>Gambar III.3</b>	Kurva standar glukosa .....	35
<b>Gambar III.4</b>	Kurva standar asam levulinat .....	36
<b>Gambar III.5</b>	Skema reaktor air subkritis .....	37
<b>Gambar IV.1</b>	Hasil pengukuran FT-IR dalam daging buah trembesi, D-glukosa dan D-Fruktosa .....	42
<b>Gambar IV.2</b>	(a) Gugus fungsional D-Glukosa; (b) Gugus fungsional D-Fruktosa .....	43
<b>Gambar IV.3</b>	(a) Rumus struktur D-Glukos; (b) Rumus struktur D-Fruktosa. ....	44
<b>Gambar IV.4</b>	Hasil simulasi fraksi mol $CO_2$ & $H_2O$ dalam fasa cair pada tiap tekanan .....	46
<b>Gambar IV.5</b>	Hasil perhitungan pH operasi pada tiap tekanan .....	47
<b>Gambar IV.6</b>	Hasil perhitungan Glukosa Produk pada	

tiap tekanan.....	48
<b>Gambar IV.7</b> Hasil perhitungan Konversi Glukosa pada tiap tekanan.....	49
<b>Gambar IV.8</b> Hasil perhitungan %yield asam levulinat dan pH operasi pada tiap tekanan .....	52

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Komposisi kimia buah trembesi	11
<b>Tabel II.2</b>	Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat	22
<b>Tabel II.3</b>	Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis .....	24
<b>Tabel II.4</b>	pH untuk sistem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ pada temperature dan tekanan .....	26
<b>Tabel II.5</b>	Parameter untuk pH sebagai fungsi dari px dalam $\text{CO}_2$ -saturated water	30
<b>Tabel II.6</b>	Parameter untuk persamaan (9) dan (10)	30
<b>Tabel IV.1</b>	Kadar glukosa dan fruktosa dalam daging buah trembesi dengan HPLC .....	45

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Peningkatan dalam penggunaan bahan bakar fosil dan harga minyak dan juga penurunan tbahan baku fosil sebagai sumber energi yang telah menjadi kekhawatiran krisis energy telah mendorong para peneliti untuk memproduksi bahan baku alternatif lain yang tersedia dalam jumlah banyak dan dapat diperbaharui (Weingarten, 2013).Telah diketahui bahwa biomassa dapat dikonversi menjadi senyawa *platform chemical* yaitu senyawa yang bertindak sebagai precursor untuk sintesis senyawa kimia intermediet maupun produk akhir. Pertimbangan penelitian difokuskan untuk pengembangan *techno-economy* yang menarik dan proses konversi ramah lingkungan untuk mengkonversi bahan baku biomassa menjadi *chemical platform* dalam sebuah skala komersial dengan potensi pengganti bahan baku dasar minyak. Salah satu bahan kimia dasar atau *chemical platform* dalam pemrosesan produk adalah asam levulinat yang telah banyak diteliti sebelumnya (Girisuta, 2006; Weingarten, 2013) dari bahan baku biomassa (selulosa, hemiselulosa dan pati).

Asam levulinat juga dikenal dengan nama lain asam oxopentanoat atau asam  $\gamma$ -ketovalerik adalah *C5-chemical* dengan keton dan grup karboksilat. Asam Levulinat adalah sebuah rantai pendek asam lemak dengan rumus molekul  $C_5H_8O_3$ . Asam Levulinat dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang berbeda sebagai contoh monosakarida, 5-hidroksimetil furfural, polisakarida dan sumber terbarukan seperti *starch-rich waste* dan lignoselulosa, (Morone dkk, 2015). Dari bahan-bahan yang tersedia di alam, bahan tersebut harus diproses terlebih dahulu untuk membentuk gula sederhana yang kemudian baru bisa dilanjutkan dengan dehidrasi untuk memproduksi asam levulinat, karena pada umumnya bahan di alam berupa polisakarida dan disakarida. Asam levulinat sendiri memiliki banyak fungsi, bisa digunakan sebagai prekursor industri farmasi, bahan tambahan

pada bahan bakar, produk pertanian, pelapisan material, pelarut, industri polimer, industri plastik dan lain-lain.

Salah satunya adalah buah trembesi. Dalam penelitian yang dilakukan S. V. Hosamani dkk (2004) buah trembesi memiliki kandungan bahan organik memiliki kandungan selulosa (9,77%), hemiselulosa (10,53%) dan sejumlah gula (10%) yang bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk produksi asam levulinat. Asam levulinat dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang berbeda misalnya, monosakarida, prekursor (zat atau bahan pemula atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku atau penolong untuk keperluan proses produksi industri) seperti 5-hydroxymethylfurfural (HMF) dan furfural, polisakarida dan sumber daya terbarukan seperti limbah kaya pati dan biomassa lignoselulosa (Amruta Monore dkk, 2015).

Berbagai metode untuk memproduksi asam levulinat dari bahan baku yang berbeda telah dilaporkan dalam beberapa penelitian. Proses biofine adalah salah satu teknologi yang paling terkenal untuk memproduksi asam levulinat dari limbah lignoselulosa. Metode ini terdiri dari dua langkah katalisis asam dimana pada langkah pertama gula heksosa dikonversi ke hidroksimetil fufural menggunakan katalis asam (1-4%) pada temperature (200-300 °C) dan tekanan sekitar 20-25 bar untuk beberapa detik selanjutnya diikuti oleh transfer HMF direaktor dimana proses selanjutnya dihidrolisis berlebih ke asam levulinat pada 190-220 °C dengan tekanan 10-15 bar dan 15-30 min, (Joseph J Bozell, dkk, 2000). Namun kelemahan dari proses ini adalah kurang efisien dalam pemisahan dan *recovery* asam levulinat dari larutan. Selain itu ditemukannya senyawa humins yaitu senyawa organik yang tidak larut dalam air pada semua pH dan juga kebutuhan energi proses untuk proses biofine sangat tinggi.

Penggunaan metode berbasis katalis homogen dan heterogen juga telah diperkenalkan untuk mengkonversi limbah dan biomassa lignoselulosa, gula dan pati ke asam levulinat.

Dalam proses produksi asam levulinat menggunakan katalis asam karena aktivitas katalitik yang tinggi. Katalis asam homogen yang umum digunakan adalah HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dll. Oleh karena biaya rendah, ketersediaannya yang mudah dan hasil HMF tinggi yang kemudian dapat meningkatkan produksi asam levulinat (Laura Kupiainen, dkk, 2010). Efektivitas asam ini tergantung pada konsentrasi asam yang digunakan, kekuatan konstanta disosiasi dan bahan baku yang digunakan. Metode ini juga menyebabkan hasil yang tidak diinginkan sehingga mempengaruhi hasil asam levulinat. Katalis heterogen melibatkan penggunaan katalis asam padat dan katalis logam. Namun studi tentang katalis heterogen masih terbatas dibandingkan dengan katalis homogen. Hal ini mungkin disebabkan oleh adsorpsi yang kuat dari asam levulinic pada permukaan katalis yang menurunkan hasil asam levulinat secara eksplisit dikarenakan hasil reaksi yang terjadi pada permukaan katalis padat serta dalam pori-pori katalis. Yang umum digunakan katalis padat sampai saat ini meliputi S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hongzhang Chen, dkk, 2010), Amberlite IR-120, LZY-zeolit, Nafion SAC-13, grafena oksida (Michikazu Hara, 2010). Hasil produksi asam levulinat dengan asam-katalis padat melalui pembentukan HMF menggunakan selulosa, glukosa, fruktosa atau sukrosa sebagai bahan baku (Nazlina Ya'aini, dkk, 2013). Katalis logam unggul sebagai katalis asam dalam hal aktivitas katalitik. Hal ini dikuatkan oleh penelitian oleh Li dkk pada tahun 2009 dimana kromium klorida ditemukan lebih efektif untuk mengkonversi glukosa menjadi HMF yang selanjutnya dikonversi menjadi asam levulinat (Changzhi Li, dkk, 2009). Penggunaan katalis logam yaitu. FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, lanthanum chloride.

HMF mudah rehidrasi dalam media air yang membuatnya dapat mengangkat HMF secara bersamaan dari campuran reaksi. Ini menunjukkan metode alternatif produksi untuk penggunaannya dalam ekstraksi pelarut. Sistem pelarut 2 fase dimana fase organik bercampur dengan fase cair dan memiliki koefisien partisi secara signifikan lebih tinggi untuk HMF

sehubungan dengan air yang digunakan (Ana I. Torres, dkk, 2010). Dalam proses ini, selulosa diubah ke asam levulinat melalui HMF sementara hemiselulosa dikonversi ke asam levulinat melalui furfural dengan pelarut (David Martin Alonso, dkk, 2010). Furfural dikonversi menjadi furfuril alkohol yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat melalui derivatif hidroksi. Meskipun demikian, penggunaan pelarut tersebut tergolong mahal karena kebutuhan volume pelarut yang besar dan biaya yang dikeluarkan dalam recovery cukup besar. Menggunakan pelarut dengan koefisien partisi yang tinggi antara fase akan mengurangi volume pelarut yang dibutuhkan dengan demikian mengurangi penggunaan energi untuk pemulihan HMF (Juben N. Chheda, 2007).

Penggunaan kondisi superkritis juga diperkenalkan untuk memproduksi asam levulinat. Pembagian lain dari pelarut adalah cairan superkritis yang memiliki dua sifat yaitu asam dan sifat dasarnya. Dengan demikian memudahkan pemilihan reaksi dan pengambilan asam levulinat yang efisien. Penggunaan air superkritis, aseton dan karbon dioksida untuk produksi HMF dan furfural telah dilaporkan sampai saat ini (M. Bickher, 2003). Namun hasil yang diperoleh dengan menggunakan cairan superkritis dan aseton jauh lebih rendah, sedangkan yield yang diperoleh dengan menggunakan karbon dioksida superkritis relatif lebih tinggi daripada metode konvensional. Hal ini secara eksplisit menginformasikan bahwa sifat dari cairan superkritis yang memungkinkan memisahkan produk dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Namun demikian, dengan tekanan operasi yang relatif lebih tinggi sehingga meningkatkan biaya investasi modal dan biaya operasi. Oleh karena itu untuk mengoptimalkan kondisi operasi diperlukan adanya informasi pemilihan ekstraksi HMF menjadi asam levulinat.

Air subkritis didefinisikan sebagai air panas pada temperature antara 100-374<sup>0</sup>C di bawah tekanan tinggi untuk menjaga air dalam keadaan liquid (ju dkk, 2012 ; Hata dkk,



2008). Air sub kritis dapat diaplikasikan secara luas untuk proses ekstraksi, hidrolisis, dan *wet oxidation* komponen organik. Produk air ionik ( $H^+$  dan  $OH^-$ ) dalam kondisi sub kritis meningkat dengan meningkatnya temperature dimana dalam kondisi ini air sub kritis dapat menjadi katalis untuk banyak reaksi kimia seperti reaksi hidrolisis dan degradasi tanpa penambahan katalis (Hata, 2008). Penelitian terkait tentang produksi asam levulinat pernah dilakukan oleh Saken Dadenov dari limbah biomassa (2015). Konsep proses tersebut adalah mengkonversi limbah selulosa menggunakan katalis  $H_2SO_4$  dengan variasi temperature, suhu, konsentrasi katalis, dan waktu reaksi yang berbeda beda untuk menghasilkan beberapa asam organik seperti asam format, asam laktat, HMF, asam levulinat, dll. Dimana secara umum metode-metode yang telah disebutkan ini dilakukan pada kondisi asam dengan bantuan katalis.

Pada penelitian ini metode yang digunakan termasuk dalam kategori proses hidrothermal dalam pengolahan limbah biomassa pada kondisi bertekanan dimana di dalamnya dapat menggunakan fluida superkritis atau air subkritis tetapi tanpa menggunakan katalis asam. Proses hidrothermal cair adalah jenis proses termokimia dengan menggunakan tekanan tinggi dan suhu relatif menengah untuk mengkonversi *wet biomass*. Secara hemat, metode tersebut menggunakan air subkritis sebagai reaksi dan produk akhir yang utama berupa fase padat dan cair atau cair saja. Proses hidrolisis atau degradasi makromolekul ditujukan untuk mendapatkan molekul yang lebih kecil. Bagian oksigen yang cukup besar dalam biomassa akan dihilangkan oleh dehidrasi atau dekarboksilasi (Toor dkk, 2011)

Oleh karena itu, diperlukan suatu penelitian untuk mengetahui pemrosesan dalam kondisi subkritis tanpa bantuan katalis dalam pembuatan asam levulinat dari bahan baku buah trembesi pada tekanan dan temperatur tetap dengan waktu reaksi yang berbeda untuk menghasilkan yield yang tertinggi sebagai *chemical platform* berbagai macam industri. Untuk mengatasi kondisi asam pada reaksi, berdasarkan hasil penelitian Yulia Tri

Rakhmadika (2014), penggunaan gas penekan CO<sub>2</sub> pada metode air subkritis mampu menghidrolisis bahan dedak padi dengan total gula lebih tinggi dibandingkan dengan gas N<sub>2</sub>. Hal tersebut disebabkan karena gas CO<sub>2</sub> dapat mengasamkan media yang bisa memfasilitasi reaksi hidrolisis. Adrian dan Yoga (2016) telah menggunakan air subkritis dalam pembuatan asam levulinat dari buah trembesi, terbukti bahwa air subkritis dapat mengasamkan media karena adanya penekanan oleh gas CO<sub>2</sub> sehingga menjadi pengganti katalis untuk proses hidrolisis dan degradasi.

## **I.2 Perumusan Masalah**

Berdasarkan masalah *chemical platform* dan energi terjadi dan perlunya pengembangan suatu bahan utama maupun pembantu untuk pembuatan energi alternatif, maka penyusun mengangkat beberapa permasalahan dalam penelitian ini, yaitu sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh tekanan CO<sub>2</sub> dalam air subkritis dengan temperatur 200 °C dan waktu reaksi 240 menit yang tetap terhadap konversi glukosa dari daging buah trembesi?
2. Bagaimana pengaruh tekanan CO<sub>2</sub> dalam air subkritis dengan temperatur 200 °C dan waktu reaksi 240 menit yang tetap terhadap yield asam levulinat dari daging buah trembesi?

## **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dari penelitian ini meliputi :

1. Mempelajari pengaruh tekanan operasi dalam air subkritis dengan temperatur 200 °C dan waktu reaksi 240 menit yang tetap terhadap konversi glukosa dari daging buah trembesi.
2. Mempelajari pengaruh tekanan operasi dalam air subkritis dengan temperatur 200 °C dan waktu reaksi 240 menit yang tetap terhadap yield asam levulinat dari daging buah trembesi.

#### **I.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini meliputi:

1. Hasil penelitian ini diharapkan memberikan informasi tentang produksi asam levulinat dari daging buah trembesi menggunakan air subkritis.
2. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti untuk mencari kondisi optimum pada pembuatan asam levulinat menggunakan air subkritis

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### II.1 Trembesi

Trembesi atau pohon ki hujan, merupakan tanaman pelindung yang mempunyai banyak manfaat. Dalam taksonomi tumbuhan, Staples dan Elevitch (2006) mengklasifikasikan trembesi sebagai berikut.

Kingdom : Plantae (Tumbuhan)  
Subkingdom : Tracheobionta (Tumbuhan berpembuluh)  
Super Divisi : Spermatophyta (Tumbuhan menghasilkan biji)  
Divisi : Magnoliophyta (Tumbuhan berbunga)  
Kelas : Magnoliopsida (Berkeping dua/dikotil)  
Sub Kelas : Rosidae  
Ordo : Fabales  
Famili : Fabaceae (alt. Mimosaceae)  
Genus : Albizia  
Spesies : *Albizia saman* (Jacq.) Merr.



(a)



(b)

**Gambar II.1** (a) Pohon trembesi, dan (b) Buah trembesi  
(Dandapani, 2016)

Tanaman trembesi dikenal dengan beberapa nama dalam bahasa Inggris seperti, *Rain Tree*, *Monkey Pod*, *East Indian Walnut*, *Saman Tree*, dan *False Powder Puff*. Di Negara sub tropis tanaman trembesi dikenal dengan nama *Bhagaya Mara* (Kanada), *Algarrobo* (Kuba), *Campano* (Kolombia), *Regenbaum*

(Jerman), *Chorona* (Portugis), sedangkan di beberapa Negara Asia pohon ini disebut *Pukul Lima* (Malaysia), *Jamjuree* (Thailand), *Cay Mura* (Vietnam), *Vilaiti Siris* (India). Tanaman ini merupakan jenis tanaman yang berasal dari Amerika tengah dan Amerika selatan sebelah utara (Staples dan Elevitch, 2006). Tanaman trembesi mudah dikenali dari kanopinya yang indah dan luas, sehingga tanaman ini sering digunakan sebagai tanaman hias dan peneduh sekaligus mampu sebagai penyerap polutan dan karbon (Nuroniah dan Kosasih, 2010). Tanaman trembesi dapat mencapai ketinggian rata-rata 20-25 m. Bentuk batangnya tidak beraturan, dengan daun majemuk yang panjangnya sekitar 7-15 cm, sedangkan pada pohon trembesi yang sudah tua berwarna kecoklatan, permukaan kulit kasar, dan terkelupas. Bunga tanaman ini berwarna putih dengan bercak merah muda pada bagian bulu atasnya, panjang bunga mencapai 10 cm dari pangkal bunga hingga ujung bulu bunga.

Bunga-bunga tanaman trembesi tumbuh antara Januari dan Mei, dengan variasinya tergantung dari geografi tempat di mana ia tumbuh. Puncaknya berbunga terjadi pada bulan April dan Mei. Bunga-bunganya berwarna merah muda diatur dalam umbels. Bunganya berkelompok dengan kecerahan dan berwarna-warni yang terletak di ujung cabang kecil. Buah trembesi berwarna coklat kehitaman ketika buah sudah masak, dengan biji tertanam dalam daging buah (Dahlan, 2010). Buahnya yang matang berwarna coklat kehitaman, lonjong, memiliki panjang 10-20 cm (4-8 in), lebarnya 15-19 mm (0,6-0,8 in), tebalnya 6 mm (0,25 in), dikelilingi oleh 5 sampai 10 biji, lurus atau sedikit melengkung, terlihat pecah tetapi sebenarnya akan retak secara teratur, daging buah kecoklatan yang lengket serta manis dan dapat dimakan.

Pematangan buahnya dapat tumbuh antara Februari sampai Mei. Bijinya tebal, lonjong, elips dan panjang 8-11,5 mm dan lebar mm 5-7,5 agak pipih disisi dan berwarna coklat. Setiap polong memiliki 15-20 biji. Berat rata-rata untuk buah trembesi adalah

11,23 g, sedangkan bijinya memiliki 22,74% berat dari berat keseluruhan.

Komposisi kimia buah trembesi disajikan dalam tabel 2.1. Buah tersebut mengandung crude protein yang tinggi (15,31%), ekstrak nitrogen bebas (69,93%), total gula (10,0%), serat rendah (10,07%), serat bubuk netral (42,86 %), serat bubuk asam (32,33%), silika (0,20%), lignin (4,50%) dan tannin (2,95%). Dalam buahnya juga mengandung hemiselulosa (10,53%) lebih tinggi dari selulosa (9,77%). Kandungan kalsium 0,84, fosfor 0,77%, besi 140 dan tembaga 9,8 mg / kg buah. Komposisi kimia dari buahnya menunjukkan bahwa hal tersebut adalah setara dengan setiap produk samping biji-bijian sereal seperti minyak dedak padi. Komposisi kimia yang mirip dalam buah buahan trembesi juga telah dipublikasikan oleh Thomas dkk.(1976), Thole dkk.(1992) dan Hosamani dkk. (2000).

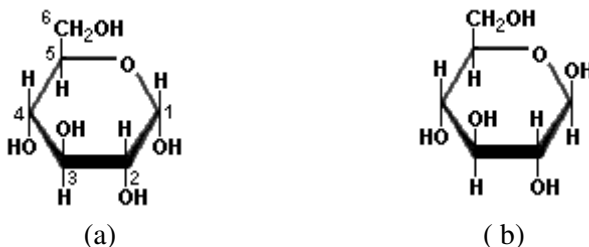
**Tabel II.1** Komposisi kimia buah trembesi (Hosamami dkk, 2013)

<b>Chemical constituents</b>	<b>Composition (%DM) Basis</b>
Dry matter	85,50
Organic matter	96,81
Crude protein	15,31
Either extract	1,50
Crude fibre	10,07
Nitrogen tree extract	69,93
Total ash	3,19
Neutral detergent fibre	42,86
Acid detergent fibre	32,33
Cellulose	9,77
Hemicelluloses	10,53
Lignin	4,50
Total sugar	10,00
Reducing sugar	5,40
Calcium	0,84
Phosphorus	0,77

Magnesium	0,05
Iron (mg/kg)	140
Zinc (mg/kg)	128
Cooper (mg/kg)	9,80
Silica	0,20
Tannin	2,95

## II.2 Glukosa

Glukosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) adalah gula sederhana (monosakarida). Glukosa adalah salah satu produk utama fotosintesis dan merupakan komponen struktural pada tanaman. Glukosa merupakan gula C-6 yang memiliki beberapa bentuk, tetapi umumnya digambarkan sebagai cincin karbon seperti gambar di bawah ini:



**Gambar II.2** (a) Proyeksi Haworth struktur glukosa { $\alpha$ -D glukosa} (b) Bentuk rantai D-glukosa

Gula reduksi adalah semua gula yang memiliki kemampuan untuk mereduksi dikarenakan adanya gugus aldehyd atau keton bebas. Aldehyd dapat teroksidasi langsung melalui reaksi redoks. Namun, gugus keton tidak dapat teroksidasi secara langsung, gugus keton, tetapi harus diubah menjadi aldehyd dengan perpindahan tautomerik yang memindahkan gugus karbonil ke bagian akhir rantai. Monosakarida yang termasuk gula reduksi antara lain glukosa, fruktosa, gliseraldehyda, dan galaktosa. Untuk disakarida, contohnya adalah laktosa dan

maltosa. Sedangkan yang termasuk gula non-reduksi adalah sukrosa.

Metode penentuan komposisi gula reduksi dalam sampel yang mengandung karbohidrat yang digunakan adalah menggunakan pereaksi asam dinitro salisilat / 3,5-dinitrosalicylic acid. Metode ini adalah metode kimiawi. DNS merupakan senyawa aromatis yang akan bereaksi dengan gula reduksi maupun komponen pereduksi lainnya untuk membentuk 3-amino-5-nitrosalicylic acid, suatu senyawa yang mampu menyerap dengan kuat radiasi gelombang elektromagnetik pada 540 nm. Semakin banyak komponen pereduksi yang terdapat dalam sampel, maka akan semakin banyak pula molekul 3-amino-5-nitrosalicylic acid yang terbentuk dan mengakibatkan serapan semakin tinggi.

Reaksi dengan DNS yang terjadi merupakan reaksi redoks pada gugus aldehyd gula dan teroksidasi menjadi gugus karboksil. Sementara itu DNS sebagai oksidator akan tereduksi membentuk 3-amino dan 5-nitrosalicylic acid. Reaksi ini berjalan dalam suasana basa. Bila terdapat gula reduksi pada sampel, maka larutan DNS yang awalnya berwarna kuning akan bereaksi dengan gula reduksi sehingga menimbulkan warna jingga kemerahan.

Dalam pembuatan reagen DNS, kita perlu menambahkan NaOH ke dalam larutan yang bertujuan untuk memberikan suasana basa. Karena nantinya reaksi dari reagen DNS ini bekerja pada suasana basa. Selain menambahkan NaOH, juga ditambahkan kalium natrium tartrat 40% (Rochelle Salt). Fungsi dari penambahan ini adalah untuk menstabilkan warna yang terbentuk pada saat reaksi terjadi yaitu merah bata/kecoklatan. Di samping itu, kadang juga diperlukan pemanasan untuk membantu mempercepat jalannya reaksi

### **II.3 Asam Levulinat**

Asam levulinat atau asam 4-oksopentanoat atau asam  $\gamma$ -ketovalerat dengan rumus  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  merupakan



suatu senyawa yang dapat dengan mudah diubah menjadi berbagai macam senyawa kimia yang bernilai ekonomi tinggi seperti asam difenolat sebagai bahan dalam pembuatan plastik, metiltetrahidrofuran sebagai senyawa campuran dalam bensin, dan Damino asam levulinat sebagai herbisida (Girisuta, 2007). Hal ini disebabkan asam levulinat memiliki dua gugus fungsi yakni keton dan asam karboksilat. Penggunaan asam levulinat dapat mengurangi konsumsi sumber daya alam fosil dalam memproduksi senyawa kimia. Asam levulinat dapat diperoleh dengan cara mencampurkan karbohidrat dengan asam dan pemanasan pada suhu tinggi ( $>100^{\circ}\text{C}$ ). Proses tersebut akan menyebabkan karbohidrat terhidrolisis menjadi gula, kemudian gula terkonversi menjadi senyawa antara hidroksi metil furfural (HMF) yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat dan produk sampingan asam formiat.

Asam levulinat adalah senyawa kristal dengan produk komersialnya dapat berwarna kuning sampai warna coklat dengan bau seperti karamel (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.11091.html>). Asam levulinat memiliki titik didih  $245\text{--}246^{\circ}\text{C}$ , titik leburnya  $331^{\circ}\text{C}$  dan densitasnya sekitar  $1,1335\text{ g/cm}^3$ . Asam levulinat memiliki indeks bias 1,4396 dan sangat larut dalam air, etanol, eter, asam, kloroform, dll. Asam levulinat memiliki  $\text{pK}_a$  4,59 dalam air pada  $25^{\circ}\text{C}$  (<http://www.hbcpnetbase.com>). Asam levulinat memiliki sekelompok keton karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) dan gugus karboksil asam ( $\text{COOH}$ ) yang memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan kelompok fungsional yang berbeda untuk membentuk berbagai turunannya, sehingga, membuat asam levulinat menjadi platform bahan kimia yang ideal (Joseph J Bozell, dkk, 2000).

Asam levulinat dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang berbeda misalnya, monosakarida, prekursor (zat atau bahan dasar atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku atau penolong untuk keperluan proses produksi industri) seperti 5-hydroxymethylfurfural (HMF) dan furfural,

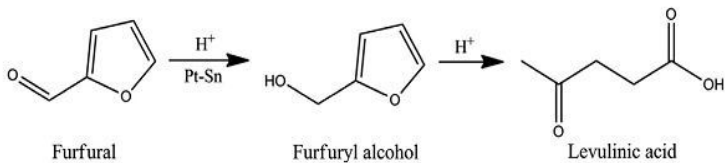
polisakarida dan sumber daya terbarukan seperti limbah kaya pati dan biomassa lignoselulosa.

## **II.4 Macam-macam metode proses produksi asam levulinat**

Produksi asam levulinat telah dilakukan sejak 1840-an seperti dilansir GJ Mulder. Secara komersial, sintesis asam levulinat pertama terjadi di Amerika Serikat oleh AE Staley pada tahun 1940 menggunakan autoclave (Qi Fang, dkk, 2002). Secara tradisional, asam levulinat diproduksi oleh konversi karbohidrat atau gula heksosa menggunakan asam mineral seperti HCl atau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Muhammad Chalid, 1971).Selanjutnya limbah dan biomassa lignoselulosa komersial pertama yang dikonversi menjadi asam levulinat dioperasikan di Caserta, Italia, yang dikembangkan dengan proses biofine terbarukan (Steve Ritter, 2006). Sejak itu, berbagai teknologi telah dilaporkan untuk produksi asam levulinat dari LCB.Namun, setiap teknologi memiliki pro dan kontra. Pemilihan teknologi produksi tertentu akan diatur oleh hasil yang diperoleh,dilihat dari kemudahan dalam recovery dan meminimalkan generasi air limbah. Teknologi saat ini tersedia untuk produksi asam levulinat dengan keuntungan dan keterbatasan teknologi tersebut akan djelaskan di bagian ini.

### **II.4.1 Proses Biofine**

Proses Biofine adalah salah satu teknologi yang paling terkenal untuk memproduksi asam levulinat lignoselulosa. Langkah Ini terdiri dari dua asam dikatalisis dimana pada langkah pertama gula heksosa dikonversi ke hidroksimetil furfural menggunakan katalis asam mineral (1-4%) pada suhu (200-230<sup>0</sup>C) dan tekanan sekitar 20-25 bar selama beberapa detik dan selanjutnya diikuti oleh transfer HMF ke reaktor dimana proses selanjutnya dihidrolisis berlebih ke asam levulinat pada 190-220<sup>0</sup>C dengan tekanan 10-15 bar untuk 15-30 menit (Gambar.II.2) ideal (Joseph J Bozell, dkk, 2000)



**Gambar II.3** Reduksi furfural menjadi Asam levulinat (Joseph J Bozell, dkk, 2000)

Asam format juga diproduksi secara bersamaan dalam proses, sementara asam levulinat yang dihasilkan sekitar 70-80 mol%, hasil tertinggi yang dilaporkan dalam literatur oleh proses kimia lainnya. Proses Biofine adalah satu-satunya proses yang digunakan untuk memproduksi asam levulinat secara semi-komersial. Namun, kelemahan utama dari proses ini terletak pada efisiensi dalam pemisahan dan memperoleh kembali asam levulinic dari larutan encer. Selain itu, humins (senyawa organik yang tidak larut dalam air pada semua pH) ditemukan dalam proses penyumbatan sistem perpipaan dan reaktor. Meskipun residu yang diperoleh dapat digunakan untuk membuat panas pada pembangkit listrik, tapi hal ini mengakibatkan detoksifikasi/netralisasi dan langkah pembersihan ekstensif sebelum pembakaran. Selanjutnya, memperoleh kembali katalis asam mineral adalah hal yang rumit dan mahal. Kebutuhan energi proses dan kebutuhan air untuk proses biofine sangat tinggi dibandingkan dengan proses lainnya.

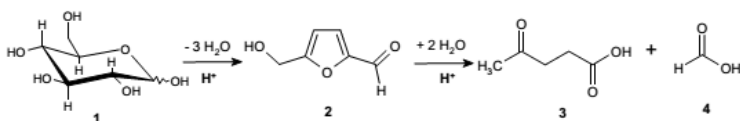
## **II.4.2 Proses berbasis katalis asam homogen dan heterogen**

### **II.4.2.1 Proses berbasis katalis asam homogen**

Metode konvensional untuk konversi kimia LCB, gula, selulosa dan pati ke asam levulinat dalam prosesnya menggunakan katalis asam karena aktivitas katalitik yang tinggi, dengan demikian sebagian besar pekerjaan penelitian yang dilakukan di bidang produksi asam levulinat menggunakan katalis asam. Katalis asam mineral yang umum digunakan termasuk HCl,

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dll karena biayanya yang rendah, ketersediaannya yang mudah dan hasil HMF tinggi yang kemudian dapat meningkatkan produksi asam levulinat (Laura Kupiainen, dkk, 2010). Efektivitas asam ini tergantung pada konsentrasi asam yang digunakan, kekuatan konstanta disosiasi utama mereka dan bahan baku yang digunakan.

Metode ini juga menyebabkan produksi yang tidak diinginkan oleh produk, sehingga mempengaruhi hasil asam levulinat. Derajat variabilitas hasil asam levulinat dipengaruhi oleh desain reaktor, kondisi operasi variabel dan metode pretreatment yang digunakan. Faktor-faktor ini memainkan peran penting dalam meniru hasil yang diperoleh dari skala laboratorium ke skala industri. Hal ini secara eksplisit dapat menjelaskan keberhasilan dari keterbatasan proses komersialisasi produksi asam levulinat dari LCB. Hal ini dibutuhkan optimasi parameter yang berbeda seperti konsentrasi asam, kondisi operasi, konsentrasi pelarut dan waktu reaksi mengingat bahwa keadaan kondisi konsentrasi dan operasi asam akan menyebabkan reaksi samping yang tidak diinginkan. Selain itu, ini pengoptimalan kondisi akan bervariasi tergantung pada bahan baku dan variabilitas komposisi yang signifikan akan mempengaruhi suhu reaksi dan waktu.



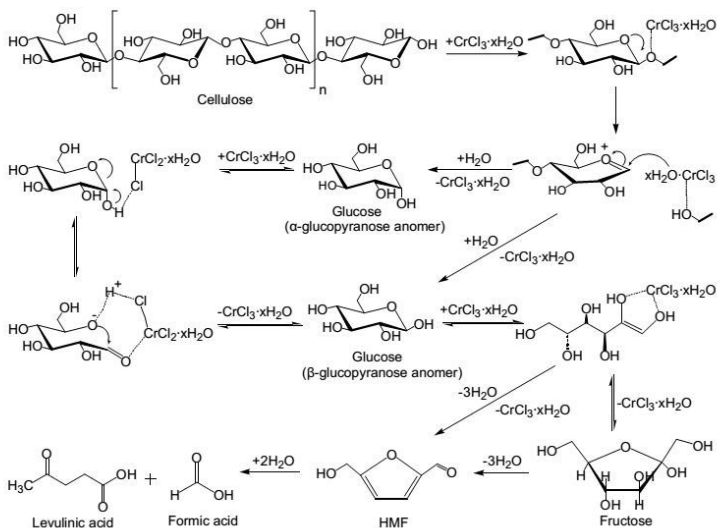
**Gambar II.4** Mekanisme reaksi dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis asam  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Glukosa (1), HMF (2), Asam Levulinat (3), asam format (4) (Girisuta dkk, 2006)

#### II.4.2.2 Proses berbasis katalis asam heterogen

Katalis heterogen melibatkan penggunaan katalis asam padat dan katalis logam. Kedua katalis ini terdengar menjadi

alternatif yang menarik hanya untuk produksi asam levulinat jika katalis mudah kembali dan didaur ulang. Katalis ini sangat selektif dan tidak memiliki masalah pada korosi. Namun, studi tentang katalis heterogen masih terbatas dibandingkan dengan katalis homogen. Hal ini disebabkan oleh adsorpsi yang kuat dari asam levulinic pada permukaan katalis yang menurunkan hasil asam levulinat dimana secara eksplisit hasil reaksi yang terjadi pada permukaan katalis padat serta dalam pori-pori katalis. Yang umum digunakan katalis padat sampai saat ini meliputi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  /  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (Hongzhang Chen, dkk, 2010), Amberlite IR-120, LZY-zeolit, Nafion SAC-13, grafena oksida (Michikazu Hara, 2010). Hasil produksi asam levulinat dengan asam-katalis padat melalui pembentukan HMF menggunakan selulosa, glukosa, fruktosa atau sukrosa sebagai feed (Nazlina Ya'aini, dkk, 2013).

Katalis logam unggul katalis asam dalam hal aktivitas katalitik. Hal ini dikuatkan oleh penelitian oleh Li dkk pada tahun 2009 dimana kromium klorida ditemukan lebih efektif untuk konversi glukosa menjadi HMF yang selanjutnya dikonversi ke asam levulinat (Changzhi Li, dkk, 2009). Penggunaan katalis logam yaitu  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , lanthanum chloride, dll dipelajari dengan baik dan dilaporkan dalam literatur (Lincai Peng, dkk, 2010). Klorida logam transisi lebih unggul alkali klorida logam bumi yang ditunjukkan dengan asam levulinat hasilnya 67% mol dalam kasus  $\text{CrCl}_3$ . Namun, hasil dari asam levulinat relatif kurang jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dengan menggunakan katalis asam sejak hasil HMF lebih dari asam levulinat. Namun demikian, toksisitas logam berat membatasi aplikasinya untuk produksi asam levulinat.



**Gambar II.5** Mekanisme reaksi konversi selulosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis logam  $\text{CrCl}_3$  (Lincai Peng, dkk, 2010)

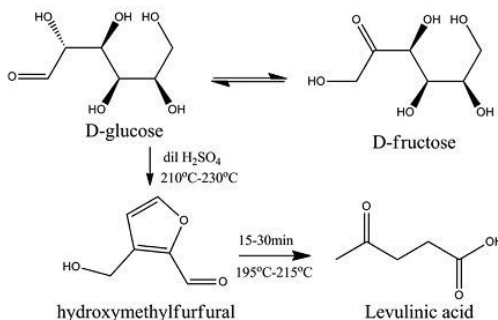
### II.4.3 Ekstraksi pelarut

HMF mudah rehidrasi dalam media air yang membuatnya penting untuk mengangkat HMF secara bersamaan dari campuran reaksi. Ini membawa kebutuhan untuk penggunaan ekstraksi pelarut. Sistem pelarut 2 fase dimana fase organik bercampur dengan fase cair dan memiliki koefisien partisi secara signifikan lebih tinggi untuk HMF sehubungan dengan air yang digunakan (Ana I. Torres, dkk, 2010). Gamma valerolactone (GVL) adalah sumber daya cair terbarukan dan berkelanjutan untuk energi dan digunakan untuk konversi dari LCB ke asam levulinat. Penggunaan pelarut seperti GVL untuk produksi asam levulinat menghilangkan kebutuhan untuk metode pretreatment karena mengkonversi selulosa dan hemiselulosa ke asam levulinat dalam reaktor secara bersamaan. Oleh karena itu, tidak memerlukan pemisahan heksosa dan gula pentosa. Dalam proses

ini, selulosa diubah ke asam levulinat melalui HMF sementara hemiselulosa dikonversi ke asam levulinat melalui furfural dengan GVL (David Martin Alonso, dkk, 2010). Furfural dikonversi menjadi furfuril alkohol yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat melalui derivatif hidroksi ketika dididihkan dalam etil keton metil dengan adanya HCl (gambar II.3).hasil reaksi ini menghasilkan 90-93% asam levulinic (Timokhin Boris V, 1999).

Sebuah sistem 2 fase untuk produksi asam levulinat telah dilaporkan oleh Wettstein dkk pada tahun 2012 yang terdiri dari  $\gamma$ -Valerolactone dan larutan HCl (0,1-1,25 M) dengan beberapa zat terlarut seperti gula atau garam . Reaksi dilakukan pada 154°C dan menjadi menguntungkan karena mayoritas asam levulinat diekstraksi dengan pelarut GVL dan hasil yang tercapai 70%. Pelarut ekstraksi lain yang digunakan untuk tujuan ini secara individual atau dalam kombinasi antara lain diklorometana, butanol sekunder, metil isobutil keton, dll. (Tan Z, 2014). Meskipun demikian, penggunaan pelarut tersebut tergolong mahal karena kebutuhan volume pelarut yang besar dan biaya yang dikeluarkan dalam recovery cukup besar.

Dengan demikian, perlu dicatat bahwa pelarut dengan koefisien partisi yang tinggi antara fase harus digunakan sehingga akan mengurangi volume pelarut yang dibutuhkan dan mengurangi penggunaan energi untuk pemulihan HMF (Juben N. Chheda, 2007). Hal ini menyebabkan pencarian pelarut baru atau penggunaan pelarut yang menjanjikan peningkatan hasil produk dan yang dapat digunakan pada skala yang lebih besar dengan beban ekonomi yang rendah.



**Gambar II.6** Proses biofine (Juben N. Chheda, 2007)

## II.5 Cairan superkritis

Pembagian lain dari pelarut adalah cairan superkritis yang memiliki dua sifat yaitu asam dan property dasarnya. Dengan demikian memudahkan pemilihan reaksi dan perolehan kembali asam levulinat secara efisien. Penggunaan air superkritis, aseton dan karbon dioksida untuk produksi HMF dan furfural masing-masing, telah dilaporkan sampai saat ini (M. Bickher, 2003). Namun hasil yang diperoleh dengan menggunakan cairan superkritis dan aseton jauh lebih rendah sedangkan yield yang diperoleh dengan menggunakan karbon dioksida superkritis relatif lebih tinggi daripada metode konvensional. Hal ini secara eksplisit dikarenakan sifat dari cairan superkritis yang dapat memisahkan produk dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Namun demikian, tekanan operasi yang relatif lebih tinggi meningkatkan biaya peralatan, biaya investasi modal dan biaya operasi. Oleh karena itu untuk mengoptimalkan ekstraksi HMF menjadi ke asam levulinat diperlukan pemilihan kondisi operasi secara selektif.

## II.6 Air Subkritis

Titik di mana substansi memiliki fase yang berbeda disebut sebagai titik kritis, dan itu terjadi di bawah kondisi tertentu seperti suhu, tekanan atau keduanya. Karena sifat fisik

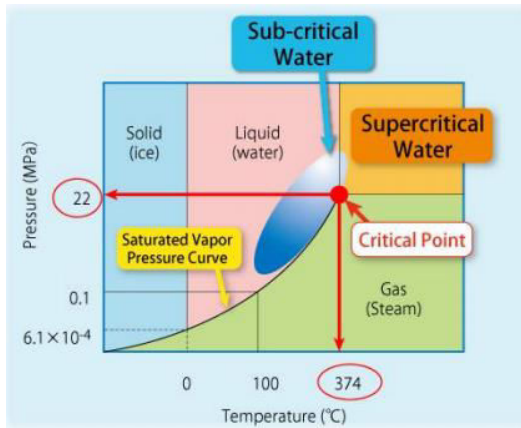


dan kimia setiap substansi memiliki titik kritis yang berbeda. Ketika substansi mencapai sifat titik kritis dari fase cair dan gas berkumpul maka akan membuat satufase fluida superkritis homogen. Tekanan kritis adalah sama dengan tekanan uap pada suhu kritis. AdaJuga volume molar kritis yang volume molarnya setara satu mol zat pada titik kritis. Keadaan zat di bawah titik kritis yang disebut sebagai "cairan subkritis", sedangkan di atas titik kritis ini disebut sebagai "fluida superkritis" (Cengel, Y.A., Boles, M.A. 2002). Beberapa suhu dan tekanan kritis zat 'yang tercantum dalam Tabel 2.2.

**Tabel II.2** Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat  
(Cengel, 2002)

Substance	Critical temperature (°C)	Critical pressure (atm)
NH <sub>3</sub>	132	111,5
O <sub>2</sub>	-119	49,7
CO <sub>2</sub>	31,2	73,0
H	-239,95	12,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	241	62,18
CH <sub>4</sub>	-82,3	45,79
H <sub>2</sub> O	374	217,7

Seperti diketahui, air dapat dalam bentuk fase padat, cair dan gas. Ini berarti bahwa sifat fisika kimia air seperti dielektrik konstan, kepadatan, tegangan permukaan, entalpi, dll dapat berubah tergantung pada suhu atau tekanan. Sebagai tambahan air juga memiliki kapasitas panas spesifik yang tinggi. Fenomena ini membuat air berguna dalam beberapa aplikasi. Seperti yang disebutkan sebelumnya, titik kritis air 374°C dan 22,1 MPa dan di bawah titik air ini memiliki keadaan cair subkritis sementara di atas titik ini disebut sebagai kondisi fluida superkritis (Hendry, 2012). Daerah utama kondisi dari air bersamaan dengan suhu dan tekanan yang ditunjukkan pada Gambar II.7



**Gambar II.7** Fase air pada tekanan yang berbeda (Hendry 2012)

Subkritis dan superkritis air secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi dari ekstraksi fluida superkritis, pengolahan hidrotermal pada degradasi limbah berbahaya. Keunikan dari cairan superkritis terutama timbul dari sifat gas dan cair mereka. Sifat difusivitas tinggi dan viskositas rendah seperti gas, sedangkan kepadatan tinggi yang tidak normal untuk senyawa gas adalah seperti cairan.

Perubahan substansial dalam sifat air terjadi di sekitar titik kritis. Misalnya, di dekat titik kritis air mempunyai sifat kompresibilitas yang tinggi. Densitasnya hampir tidak ada perubahan dalam fase dari cair seperti gas ke padat ketika suhu naik dari 300 sampai 450°C. Perubahan ini mencerminkan sifat-sifat lainnya seperti viskositas, polaritas, energi solvasi, tingkat ikatan hidrogen, kekuatan dielektrik, dll (Peterson et al. 2008).

Karakteristik air seperti ikatan hidrogen membuatnya menjadi pelarut non-organik yang cukup baik. Sebagian besar bahan organik sukar untuk membuat ikatan hidrogen dan itulah mengapa mereka tidak larut dalam air dengan mudah. Polaritas air juga memainkan peran awal. Kemampuan diferensial dalam molekul air, salah satu ujung memiliki muatan positif dan ujung

lainnya memiliki muatan negatif, memiliki kemampuan untuk menarik molekul polar lainnya, kemudian membantu untuk melarutkan zat polar lainnya. Namun, sebagian dari molekul organik adalah nonpolar sehingga mereka tidak dapat larut dalam air. Ikatan hidrogen juga penting dalam kapasitas panas air. Jika suhu air meningkat, interaksi hydrogen yang meluas akan pecah dan dibutuhkan energi ekstra untuk dimasukkan ke dalam untuk memecah ikatan tersebut.

Sifat subkritis dan superkritis air ditunjukkan pada Tabel II.3. Dengan demikian, air di kondisi subkritis dan superkritis menunjukkan karakteristik yang berbeda. Keduanya memiliki aplikasi khusus mereka sendiri tergantung pada produk yang diinginkan.

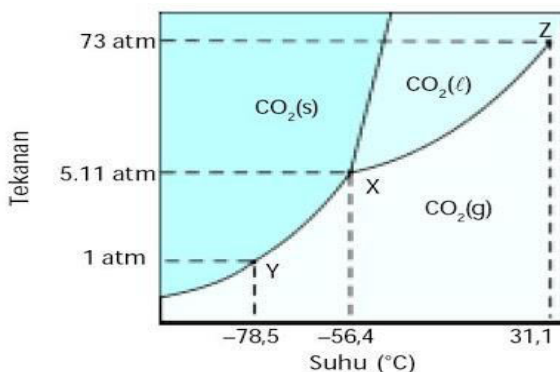
**Tabel II.3** Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis (Ehara dkk, 2005)

Fase	Suhu (°C)	Tekanan (Mpa)	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	Ion Produk Log $K_w$ (mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> )	Konstanta Dielektrik
Supercritical Water	400	40	0,5	-12,8	9,6
Subcritical Water	280	40	0,8	-10,9	25,2

## II.7 Karbondioksida

Karbondioksida (CO<sub>2</sub>) atau zat asam arang adalah sejenis senyawa kimia yang terdiri dari dua atom oksigen yang terikat secara kovalen dengan sebuah atom karbon. CO<sub>2</sub> berada pada fase gas pada suhu dan tekanan atmosfer standart bumi. Konsentrasi rata-rata CO<sub>2</sub> di atmosfer adalah 387 ppm berdasarkan volume dan bervariasi untuk setiap lokasi di Bumi. Sebagai mana ditunjukkan pada gambar 2.6, titik triple CO<sub>2</sub> berkisar antara 518 kPa dan 216,5 K. Pada tekanan dbawah 5,1 atm CO<sub>2</sub> berada pada fase gas dan pada temperature dibawah -78,51<sup>0</sup>C berada pada fase

padat yang biasanya dikenal dengan nama dry ice. Titik kritis  $\text{CO}_2$  adalah 7,38 Mpa dan  $304,3^\circ\text{C}$ . Pada  $\text{CO}_2$  cair mengubah warna lakmus biru menjadi merah muda, artinya  $\text{CO}_2$  bersifat asam. Pada keadaan STP, kerapatan  $\text{CO}_2$  berkisar  $1,98 \text{ kg/m}^3$  atau kurang lebih 1,5 kali lebih berat dari udara.



**Gambar II.8** Diagram Fase  $\text{CO}_2$  (The Central Science, 2000)

Pada proses produksi asam levulinat dalam air subkritis ini, dilakukan penambahan karbondioksida untuk memberikan efek asam terhadap campuran didalam reaktor. Karena dalam beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam proses produksi dilakukan dalam keadaan asam khususnya penggunaan katalis yang cukup mahal. Sehingga diharapkan gas penekan  $\text{CO}_2$  dapat dimanfaatkan sebagai pengganti katalis asam dimana di dalam reaksi akan bereaksi dengan air  $\text{H}_2\text{O}$  membentuk asam karbonat  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Aulia, 2008).

## II.8 Hubungan pH dari $\text{CO}_2$ -saturated Water pada pengaruh temperature dan tekanan

Penelitian untuk system  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  dipelajari didalam beberapa variable dengan range (308.8-423.2)K pada tekanan samapi 15.4 MPa. Hasil eksperimen disimpulkan dalam Tabel III.4.

Beberapa literature yang didapatkan pada kondisi yang sama juga dibandingkan dengan data dari penelitian ini.

**Tabel II.4** pH untuk Sistem CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O pada Temperatur dan Tekanan (Meyssami et al, 1992)

<i>T/K</i>	<i>p/Mpa</i>	<i>pH</i>	<i>Px</i>
308,3	0,36	3,71	2,78
308,3	0,61	3,58	2,58
308,3	0,97	3,46	2,38
308,3	2,43	3,22	2,00
308,3	6,23	3,05	1,69
308,3	9,28	3,01	1,63
308,3	15,38	2,97	1,61
323,0	0,38	3,76	2,93
323,0	0,61	3,63	2,69
323,0	0,98	3,52	2,48
323,0	2,43	3,36	2,11
323,0	6,23	3,14	1,80
323,0	9,28	3,07	1,71
323,0	15,36	3,04	1,66
343,0	0,38	3,89	3,06
343,0	0,61	3,72	2,85
343,0	0,99	3,59	2,63
343,0	2,43	3,42	2,26
343,0	6,22	3,25	1,91
343,0	9,28	3,18	1,79
343,0	15,39	3,12	1,70
368,1	0,6	3,97	3,01
368,1	1,00	3,77	2,77
368,1	2,42	3,56	2,38
368,1	6,36	3,35	1,99
368,1	9,3	3,28	1,87
368,1	15,41	3,23	1,74
398,3	1,00	3,97	2,92

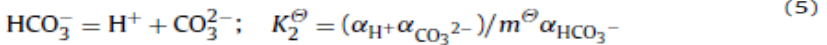
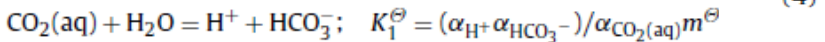
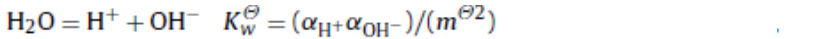
398,3	2,44	3,63	2,48
398,3	6,29	3,47	2,07
398,3	9,36	3,34	1,92
398,3	15,36	3,32	1,76
423,2	1,00	4,11	3,12
423,2	2,44	3,78	2,55
423,2	6,29	3,59	2,11
423,2	9,36	3,54	1,94
423,2	15,37	3,49	1,76

pH dari CO<sub>2</sub> saturated water berkurang dengan menaikkan tekanan dan menurunkan temperature. Perilaku ini mengikuti trend yang sama ditemukan untuk kelarutan CO<sub>2</sub> dalam air. Dapat diketahui bahwa pH dari system awal (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) berkurang dengan cepat dengan kenaikan tekanan tetapi lebih lambat pada tekanan tinggi (Meyssami et al, 1992). Perbedaan yang lainnya menemukan bahwa d(pH)/dp menurun secara signifikan setelah mencapai tekanan 5 MPa dibandingkan dengan penurunan sedikit demi sedikit dari d(pH)/dp sampai tekanan mencapai 10 MPa.

Toews et al. dan Parton et al. mendapatkan hasil pH diatas 10 MPa untuk system CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. Pada range temperature diatas 343 K dan tekanan CO<sub>2</sub> meningkat dari 7.1 MPa sampai 20 MPa, pH menurun dari 2.83 ke 2.80 sebagai pengaruh kenaikan tekanan memusatkan pH dalam daerah subkritis pada temperature 295.15 K dengan kenaikan tekanan 0.95 ke 8 MPa, dimana pengurangan pH dari 2.78 ke 2.74 sebagai kenaikan tekanan dari 8 ke 10.3 MPa. Pada T=308, 324 dan 343 K dicapai kesimpulan yang sama. Dapat disimpulkan bahwa setelah mencapai 10 MPa, selanjutnya perubahan dalam pH tidak menentu. pH minimum yang didapatkan pada T=308, 323 dan 343 K adalah 2.97, 30.04 dan 3.12 secara berturut-turut.

Dapat dipelajari bahwa pH minimum yang didapatkan dalam setiap isotherm signifikan lebih tinggi daripada nilai pH yang didapatkan pada temperature rendah. Perilaku ini dapat di

jelaskan dengan kelarutan CO<sub>2</sub> dalam air dan dengan mengikuti dissosiasi reaksi dan pengaruh konstanta kesetimbangan dalam larutan (L.N Plummer dkk, 1982) :



Dimana  $K_w$  adalah konstanta standard kesetimbangan untuk dissosiasi air,  $K_1$  dan  $K_2$  adalah konstanta standard kesetimbangan untuk dissosiasi reaksi pertama dan kedua dari asam karbonat ( $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$ ),  $\alpha$  mewakili aktifitas, dan  $m = 1 \text{ mol/kg}$  adalah standard molal. Pendekatan semitheoretical untuk menghitung konstanta ionisasi air ( $K_w$ ) dengan range densitas dan temperature. Korelasi empiris untuk  $K_1$  dan  $K_2$  sebagai fungsi temperature hingga 523 K pada tekanan atmosferik sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \log_{10} K_1^\ominus = & -356.3094 - 0.06091964(T/K) + 21834.37(K/T) \\ & + 126.8339 \log_{10}(T/K) - 1684915(K/T)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \log_{10} K_2^\ominus = & -107.8871 - 0.03252849(T/K) + 5151.79(K/T) \\ & + 38.92561 \log(T/K) - 563713.9(K/T)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

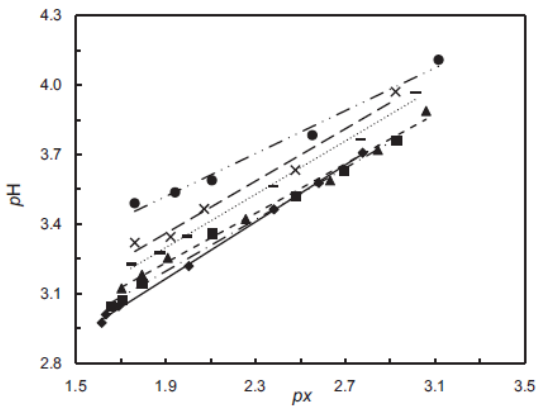
Hubungan ini digunakan untuk menghitung nilai konstanta dissosiasi pada setiap isotherm. Untuk isotherm temperature rendah pada  $T=(308, 323 \text{ dan } 343) \text{ K}$ ,  $pK_1$  mempunyai nilai yang sama. Bagaimanapun diatas 343 K,  $pK_1$  mengalami kenaikan secara konstan dengan temperature. Hal ini konsisten dengan trend yang ditinjau dalam pH minimum untuk lima isotherm.

Untuk praktik dan modeling diperlukan sebuah persamaan empiris untuk menjelaskan pengaruh pH terhadap temperature dan tekanan CO<sub>2</sub> dibawah kondisi saturasion. Dari gambar II.8

sangat jelas bahwa pada setiap temperature dapat di korelasikan sebagai fungsi linier dari fraksi mol CO<sub>2</sub> :

$$pH = A(px)+B \dots\dots\dots (8)$$

dimana, x adalah fraksi mol CO<sub>2</sub> didalam fasa liquid dan px = -log<sub>10</sub>(x). Kita komputasi x dari eksperimen model yang valid oleh Hou et al.



**Gambar II.9** Korelasi pH terhadap *px* (Hou et al, 2013)

- ◆ : T = 308,3 °K;    ■ T = 323,0 °K;
- ▲ : T = 343,0 °K;    - : T = 368 °K;
- x : T = 398,3 °K;    ● T = 423,2 °K

Parameter pada persamaan (8) untuk lima isotherm telah diketahui dalam Tabel II.5.



**Tabel II.5** Parameter pH sebagai fungsi dari px dalam CO<sub>2</sub>-saturated water(Hou et al, 2013)

308.3	0.6138	1.9980
323.3	0.5565	2.1392
343.3	0.5337	2.2191
368.1	0.5748	2.2064
398.3	0.5637	2.2892
423.2	0.4618	2.6421

Agar supaya mendapatkan sebuah model yang empiris untuk range temperature dan tekanan, parameter A dan B dalam persamaan (8) mewakili sebagai fungsi temperature sebagai berikut :

$$A = a_0 + a_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + a_2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + a_3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 \quad (9)$$

$$B = b_0 + b_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + b_2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 + b_3 \left( \frac{T}{T_0} \right)^3, \quad (10)$$

Dimana  $T_0 = 300$  °K. Menampilkan parameter dalam persamaan (9) dan (10) diketahui dalam Table II.6

**Tabel II.6** Parameter untuk persamaan (9) dan (10) (Hou et al, 2013)

$a_0$	43,7097	$b_0$	-94,8412
$a_1$	-108,0470	$b_1$	243,1514
$a_2$	89,9702	$b_2$	-202,7868
$a_3$	-24,7552	$b_3$	56,2796

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **III.1 Variabel Penelitian**

Adapun variabel penelitian yang dilakukan sebagai berikut :

##### **III.1.1 Variabel Tetap**

1. Buah trembesi (*Albizia saman*)
2. 5 gram buah trembesi dalam 40 ml aquades
3. Gas penekan CO<sub>2</sub>
4. Temperatur 200 °C
5. Waktu tinggal dalam reaktor 240 menit

##### **III.1.2 Variabel Bebas**

1. Tekanan Operasi 40, 50, 60, 70, 80 Bar

##### **III.1.3 Variabel Respon**

1. Yield asam levulinat (%)
2. Konversi gula reduksi (glukosa) menjadi asam levulinat.

#### **III.2 Bahan dan Alat Penelitian**

##### **III.2.1 Bahan Penelitian**

Bahan baku buah trembesi dari area Kampus ITS, gas penekan gas CO<sub>2</sub> (Aneka gas), dan pelarut Aquades. Untuk standar analisis menggunakan Glukosa (Sigma Aldrich 99.5%), Asam Levulinat (Sigma Aldrich 97%).

##### **III.2.2 Alat Penelitian**

1. Gelas ukur
2. Gelas reaksi
3. Erlenmeyer 500 mL
4. Pipet Volume
5. Pipet tetes
6. Reaktor hidrotermal
7. Neraca analitik
8. Corong kaca
9. Labu ukur 100 mL

10. Beaker glass
11. Tabungreaksi

### III.3 Prosedur Metode Penelitian

#### III.3.1 Prosedur Pre-treatment Buah Trembesi

Buah trembesi yang diperoleh dari sekitar Area kampus ITS, dikumpulkan dan disortir untuk mendapatkan buah trembesi yang bagus (warna coklat keemasan). Lalu dikupas untuk dipisahkandagingbuah dari kulit dan bijinya. Lalu buah trembesi yang sudah dipisahkan, selanjutnya dimasukkan ke dalam lemari pendingin untuk menjaga buah trembesi agar tidak rusak. Jika buah trembesi akan digunakan, maka terlebih dahulu dihilangkan kadar airnya dengan cara menimbang berat awalnya lalu memasukkan ke dalam oven pada 102 °C selama 15 menit. Setelah itu mengeluarkan buah trembesi dan memasukkannya ke dalam desikator hingga suhu ruang, lalu menimbang kembali. Mengulangi prosedur diatas hingga berat buah trembesi konstan.



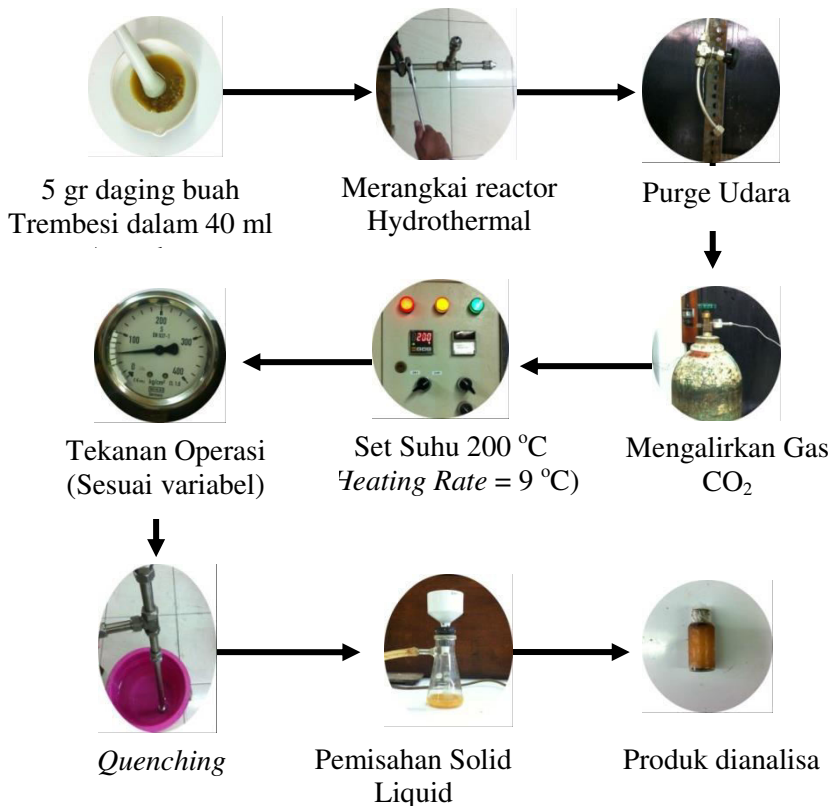
**Gambar III.1** Proses Pre-treatment

### III.3.2 Prosedur Pembuatan Asam Levulinat

Menimbang daging buah trembesi yang telah dihilangkan kadar airnya sebanyak 5 gram dan melarutkannya ke dalam 40 ml aquades. Memasukkan ke dalam reaktor dan memasang rangkaian alat hingga peralatan siap dioperasikan. Menutup valve reaktor dan membuka valve tabung CO<sub>2</sub> sehingga dapat dilihat tekanannya. Setelah tekanan yang diinginkan telah tercapai, kemudian menutup valve tabung gas CO<sub>2</sub>. Lalu terlebih dahulu melakukan *purging* dengan mengalirkan sedikit gas CO<sub>2</sub> ke dalam reaktor hingga tekanan 5-10 bar kemudian menutup kembali valve yang menuju ke reaktor dan membuka safety valve untuk membuang udara yang terdapat di dalam reaktor. Setelah udara didalam reaktor telah dikeluarkan, maka safety valve ditutup kembali hingga rapat.

Setelah melakukan *purging*, lalu memasukkan gas penekan CO<sub>2</sub> sebanyak yang telah ditetapkan. Kemudian menyalakan alat dan mengeset temperatur 200°C. Ketika temperatur telah konstan menunjukkan 200°C maka waktu operasi mulai dihitung hingga 240 menit.

Jika waktu operasi selesai, maka heater dimatikan dan kemudian dilepaskan dari rangkaian alat. Lalu dilakukan pendinginan secara mendadak dengan air es hingga suhu ruang, agar reaksi yang terjadi dapat dihentikan. Selanjutnya membuka safety valve untuk menurunkan tekanan yang ada di dalam reaktor hingga tekanan atmosferik. Setelah itu, membuka klem penutup reaktor lalu membuka reaktor dan memisahkan hasil reaksi dengan pompa vakum untuk memisahkan solid dan liquid hasil reaksi, kemudian mengambil liquidnya untuk analisa lanjut dengan HPLC untuk mengetahui jumlah sisa glukosa dan asam levulinat.



**Gambar III.2** Proses pembuatan Asam Levulinat

### III.3.3 Prosedur Analisa Glukosa

#### III.3.3.1 Prosedur Analisa Glukosa dengan HPLC

Komposisi dari fase liquid ditentukan dengan menggunakan sebuah system HPLC dengan seri : Instrumen 1100 Series, Detektor Agilent 1260 Refractiv Index, dengan Positif polarity 35°C, Kolom Agilent Zorbax Carbohydrate 4,6 x 150mm 5 micron, dengan Elluent Aseton : Air (75:25) rate 0,6 ml/menit, dengan suhu 30°C. Konsentrasi setiap komponen dalam campuran produk ditentukan menggunakan kurva standar asam levulinat

yang diperoleh dari analisa standar asam levulinat yang telah diuji. Setelah masing-masing produk dianalisa, maka didapatkan luas area dari masing-masing produk. Lalu dimasukkan luasan area yang didapat tadi ke dalam rumusan

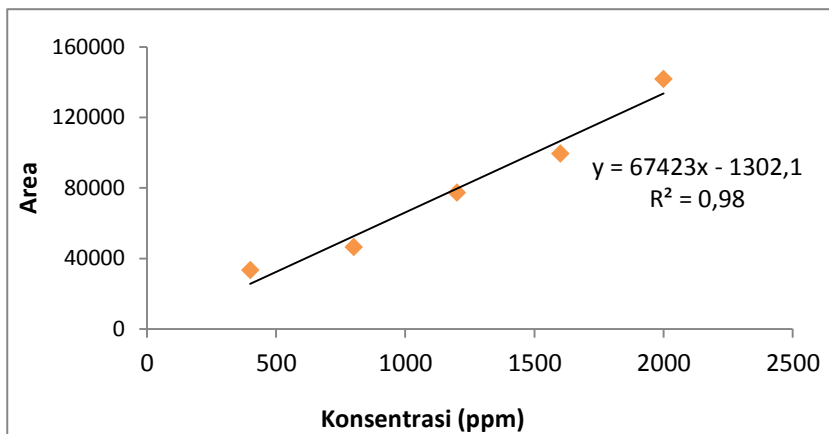
$y = 67423x - 1302,1$  untuk dapat diketahui konsentrasinya.

Dimana :  $y$  = Area

$x$  = Konsentrasi

Sehingga didapatkan konversi Glukosa dengan persamaan :

$$\text{Konversi Glukosa} = \frac{\text{MolGlukosa}_{\text{akhir}}}{\text{MolGlukosa}_{\text{awal}}} \times 100\%$$



**Gambar III.3** Kurva Standar Glukosa

### III.3.4 Prosedur Analisa Asam Levulinat

#### III.3.4.1 Prosedur Analisa Asam Levulinat dengan HPLC

Komposisi dari fase liquid ditentukan dengan menggunakan sebuah system HPLC yang terdiri dari Pompa Hewlett Packard 1050, Kolom Bio-Rad Asam organic Aminex HPX-87H, dan Air 410 differential refractometer. Fasa bergerak terdiri dari larutan asam sulfat encer (5mM) dimana kecepatan aliran diatur pada  $0.55\text{cm}^3/\text{min}$ . Kolom dioperasikan pada temperature  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Analisa untuk sample selama 40 menit.

Konsentrasi setiap komponen dalam campuran produk ditentukan menggunakan kurva standar asam levulinat yang diperoleh dari analisa standar asam levulinat yang telah diuji. Setelah masing-masing produk dianalisa, maka didapatkan luas area dari masing-masing produk. Lalu dimasukkan luasan area yang didapat tadi ke dalam rumusan

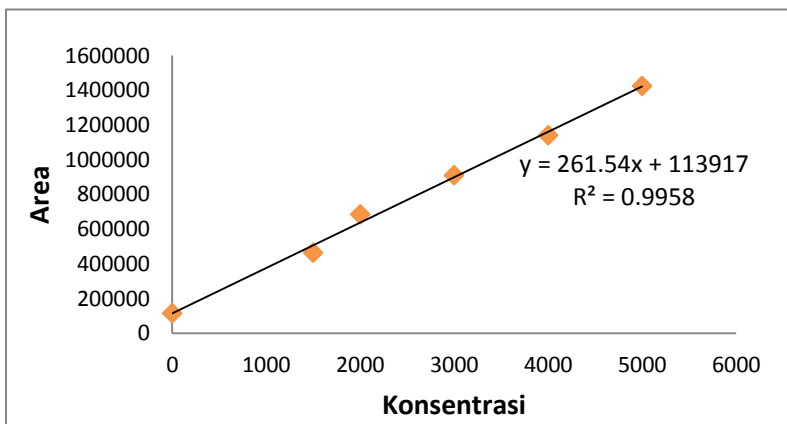
$y = 261.5x + 11391$  untuk dapat diketahui konsentrasinya.

Dimana :  $y$  = Area

$x$  = Konsentrasi

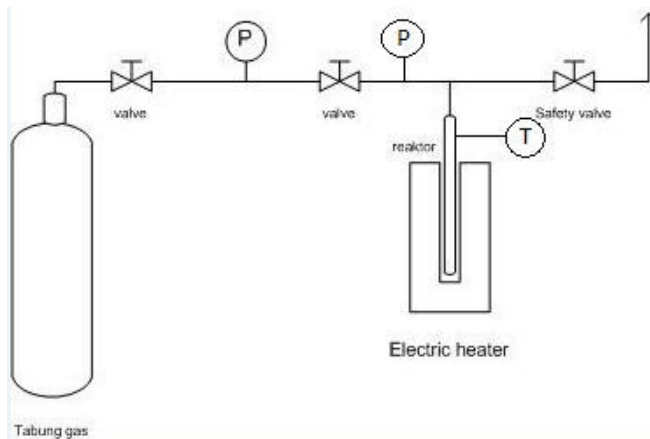
Sehingga didapatkan yield Asam levulinat dengan persamaan :

$$\text{Yield Asam levulinat} = \frac{\text{Massa Asam levulinat}}{\text{Massa Glukosa awal}} \times 100\%$$



**Gambar III.4** Kurva Standar Asam levulinat

### III.4 Skema Alat



**Gambar III.5** Skema Reaktor Air Subkritis

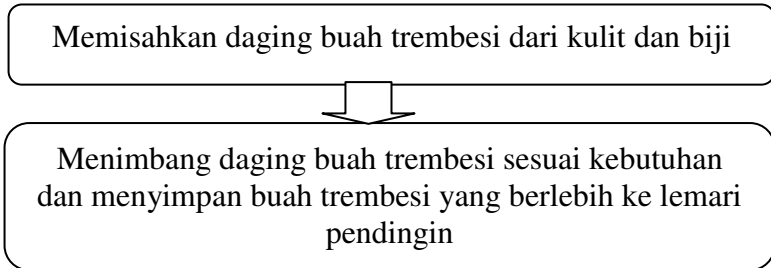
#### Spesifikasi Alat

Heating rate	: 9 °C	
Volume Total	: 156,058 cm <sup>3</sup>	
Volume Sampel	: 40 cm <sup>3</sup>	= 25,6%
Volume Kosong	: 116,058 cm <sup>3</sup>	= 74,4%
P	: Pressure Gauge	
T	: Indikator Suhu	

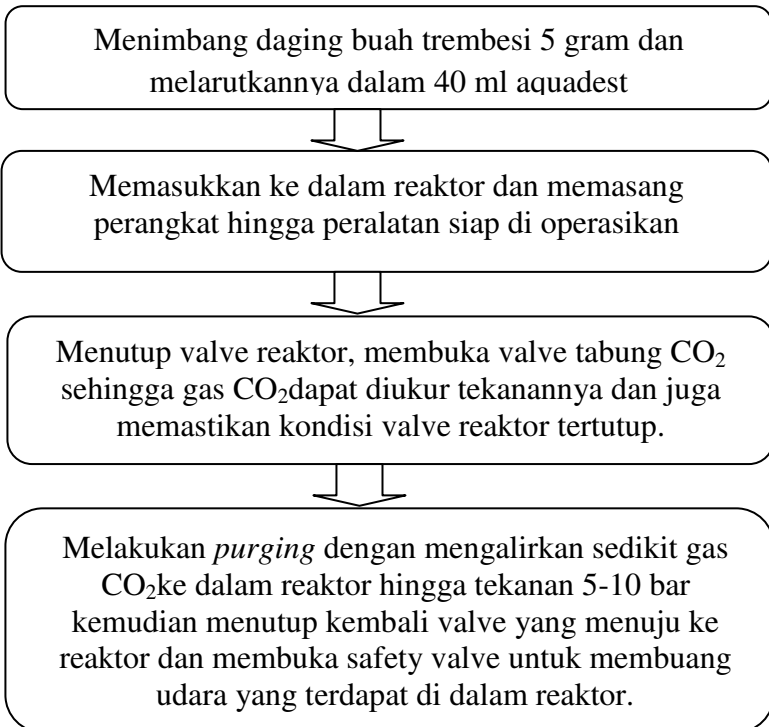


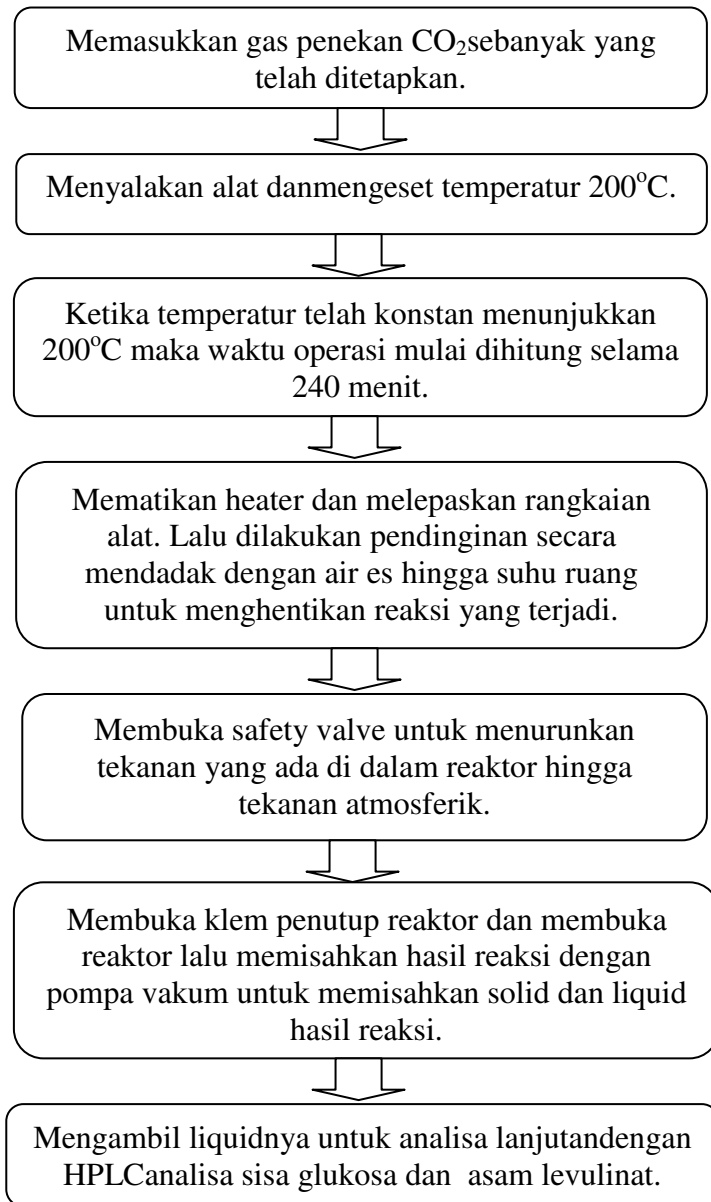
### III.5 Diagram Alir Penelitian

#### III.5.1 Pre-treatment buah trembesi (*Albizia saman*)



#### III.5.2 Diagram Alir Pembuatan Asam Levulinat





## **BAB IV**

### **HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN**

#### **IV.1 Hasil Penelitian**

Dekomposisi biomassa secara non-katalitik adalah proses ramah lingkungan dengan efisiensi yang tinggi dan cocok untuk diaplikasikan dalam skala industri. Asam levulinat merupakan senyawa turunan dari glukosa dan gula lainnya pada penelitian ini didapatkan dengan proses Hidrotermal. Glukosa untuk memproduksi asam levulinat yang dimanfaatkan adalah dari buah trembesi. Kandungan dan komposisi buah trembesi bervariasi tergantung dari beberapa faktor seperti iklim, keadaan tanah curah hujan serta beberapa faktor lain (Hosamani dkk, 2013). Kadar air daging buah trembesi dianalisa menggunakan metode gravimetri dan didapat hasil kadar air 21%. Kadar glukosa dengan metode HPLC (High Performance Liquid Chromatogram) dan hasil yang didapat kadar glukosa 12 %b/b. Semua hasil analisa tersebut dilakukan untuk membuktikan kandungan karbohidrat (glukosa dan fruktosa) sebagai bahan dasar untuk memproduksi asam levulinat.

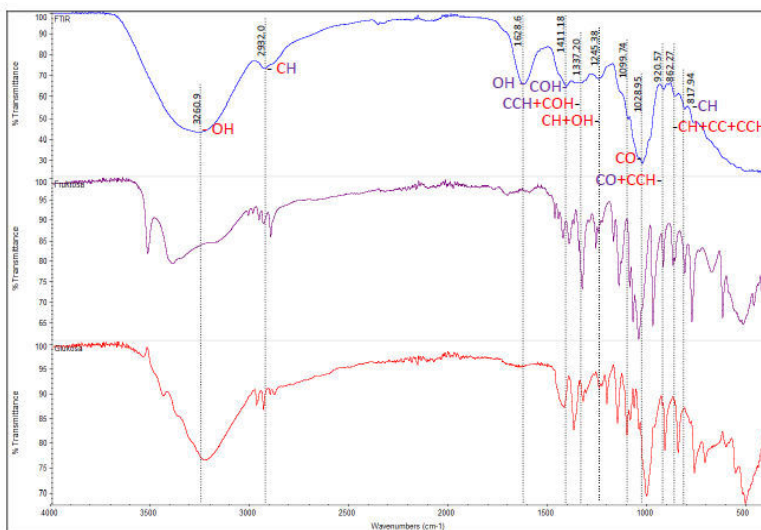
Produksi asam levulinat yaitu metode hidrotermal dengan menggunakan reaktor subkritis bantuan gas penekan CO<sub>2</sub>. Diharapkan gas penekan CO<sub>2</sub> dapat mengganti peran katalis asam sebagai katalisator dalam proses produksi asam levulinat. Suasana kondisi asam dapat tercapai pada sistem CO<sub>2</sub>-water dalam isothermal dengan menaikkan tekanan sehingga terjadi penurunan pH dikarenakan fraksi mol CO<sub>2</sub> yang terlarut dalam air meningkat (Cheng dkk, 2013).

Penelitian oleh Adrian dan Yoga (2016) telah memproduksi asam levulinat tanpa katalis asam dengan metode airsubkritis dengan variasi waktu reaksi dan gas penekan CO<sub>2</sub> dengan tekanan 40 bar. Hasil yang optimal dihasilkan pada variasi waktu 240 menit sebesar yield 3,58 %wt, hasil ini termasuk rendah dibandingkan dengan proses biofine pada umumnya yakni sekitar yield 60 %wt (Girisuta, 2007). Oleh

karena itu diperlukan pengembangan dalam hal ini variasi tekanan dari gas penekan CO<sub>2</sub> untuk peningkatan yield dari asam levulinat yang dihasilkan.

#### IV.1.1 Karakteristik dan komposisi Daging Buah Trembesi

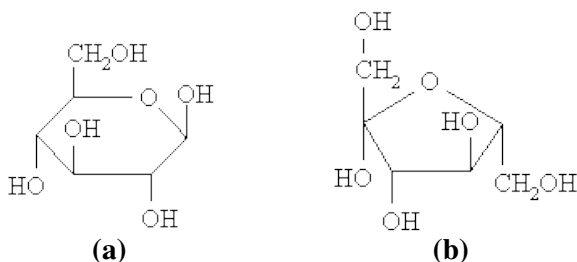
Untuk mengetahui karakteristik dan komposisi daging buah trembesi perlu dilakukan beberapa tahapan analisa yaitu diantaranya FTIR untuk analisa secara kualitatif dan HPLC untuk analisa secara kuantitatif. Hasil pengukuran spektrum FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi glukosa yang terdapat dalam daging buah trembesi, spektrum inframerah senyawa organik bersifat khas dan mempunyai karakter spektrum yang berbeda dengan senyawa lain (Medhat dkk, 2006).. Daerah spektrum infra merah terdapat pada 4000-500 cm<sup>-1</sup>. Identifikasi gugus fungsi dari puncak serapan yang terdapat pada glukosa dapat dilihat pada gambar berikut.



**Gambar IV.1** Hasil pengukuran FT-IR dalam daging buah trembesi, D-glukosa dan D-Fruktosa

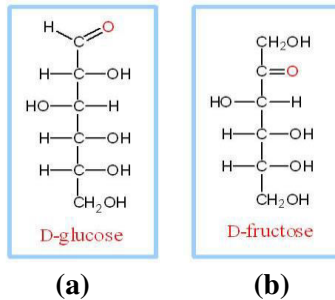
Gambar IV.I Menunjukkan perbandingan spectrum FTIR dari daging buah trembesi dengan senyawa standard glukosa dan fruktosa. Spectrum daging trembesi mengandung beberapa puncak ( $920.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $1028.95\text{ cm}^{-1}$ ,  $1411.18\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628.60\text{ cm}^{-1}$ ,  $2932.02\text{ cm}^{-1}$ ,  $3260.90\text{ cm}^{-1}$ ) yang terkait dengan dengan senyawa glukosa dan fruktosa.

Pada FTIR buah trembesi dapat dilihat pada spectrum panjang gelombang  $817.94\text{ cm}^{-1}$  terdeteksi ikatan C-H yang terikat pada rantai senyawa fruktosa. Adanya spectrum pada bilangan gelombang pada  $920,57\text{ cm}^{-1}$  terdeteksi cincin *pyranose* (gula siklik yang mengandung sebuah gugus cincin 6) salah satu contohnya D-glukosa (William, 2006).



**Gambar IV.2** (a) Gugus fungsional D-Glukosa; (b) Gugus fungsional D-Fruktosa.

Kemudian pada panjang gelombang  $1028,96\text{ cm}^{-1}$  terdeteksi gugus C=O yang terikat pada rantai glukosa dan dipanjang gelombang  $1245,38$  terdeteksi gugus CH+OH *in plane* dimana terjadi *bending* pada atom H (hydrogen) ditambah gugus OH yang diperkirakan gugus CH<sub>2</sub>OH yang terikat pada rantai glukosa. Pada panjang gelombang  $1411,18\text{ cm}^{-1}$  terdeteksi gugus C-OH yang terikat pada rantai samping senyawa fruktosa. Pada panjang gelombang  $1628,60\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan identifikasi gugus C=O yang merupakan cincin fruktosa.



**Gambar IV.3** (a) Rumus struktur D-Glukosa; (b) Rumus struktur D-Fruktosa.

Kemudian diperkuat dengan munculnya gugus fungsi C-H pada bilangan gelombang pada  $2932.02\text{ cm}^{-1}$  yang terikat pada rantai senyawa glukosa maupun fruktosa. Pada panjang gelombang  $3260,90\text{ cm}^{-1}$  merupakan deteksi dari gugus hidroksi glukosa – OH yang terikat pada tiap cincin glukosa (Medhat dkk, 2006). Sehingga secara kualitatif dapat dibuktikan bahwa pada buah trembesi mengandung senyawa glukosa dan fruktosa menurut hasil dari pengamatan analisa FTIR daging buah trembesi yang dibandingkan dengan spektrum pada standard Glukosa dan fruktosa.

Langkah lanjutan untuk menguji besarnya Glukosa dan Fruktosa, perlu dilakukan analisa secara kuantitatif yaitu dengan menggunakan HPLC. Dan dari hasil analisa secara kuantitatif dengan HPLC didapatkan adanya glukosa pada daging buah trembesi yaitu sebesar 12,12 %b/b. Dapat dilihat pada Tabel IV.I untuk hasil analisa kadar Glukosa dan Fruktosa pada dalam daging buah trembesi.

**Tabel IV.1** Hasil pengukuran glukosa dan fruktosa dalam daging buah trembesi dengan analisa HPLC

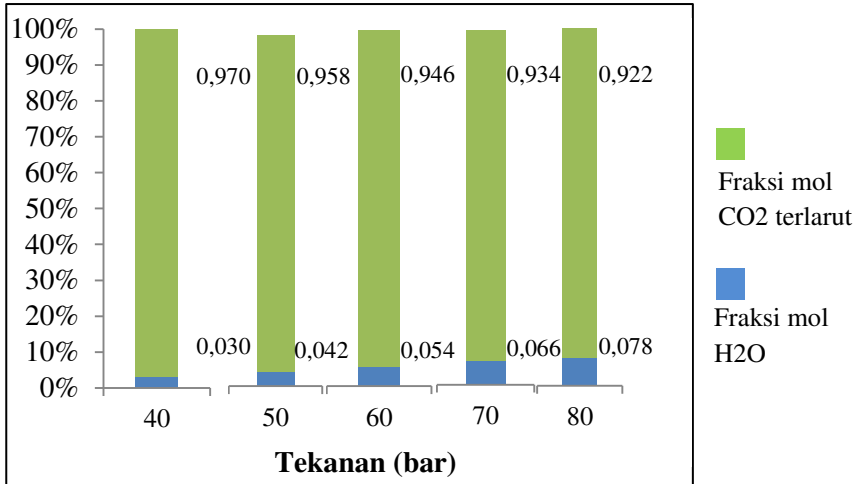
Parameter	HPLC		
	Kadar (% b/v)	Berat (g) dalam 25 ml	Kadar (% b/b)
Glukosa	1.21	0.3031	12.12
Fruktosa	0.99	0.2475	9.90

Hal ini terjadi karena fruktosa telah digambarkan sebagai langkah pertama dalam degradasi hidrotermal glukosa. fruktosa dan isomerglukosa memiliki beratmolekul yang sama tetapi berbeda dalam hal pengaturan atau konfigurasi atom (Hawley, 2001).

## **IV.2 Pembentukan Asam Levulinat dalam Air Subkritis**

### **IV.2.1 Pengaruh tekanan terhadap pH operasi dalam system CO<sub>2</sub>-water**

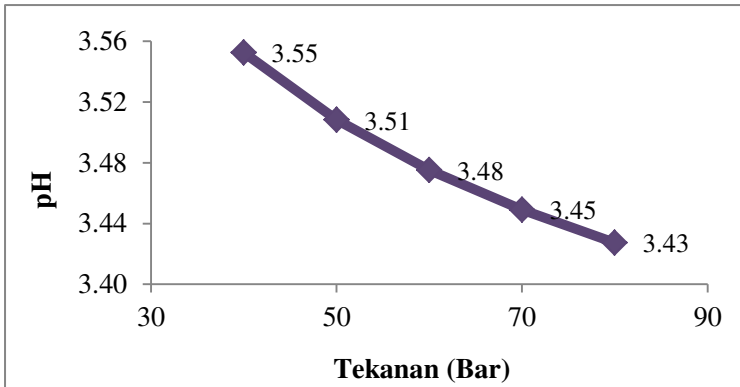
Simulasi proses Aspen Plus digunakan untuk menganalisa data literatur eksperimen dan memprediksi solubilitas pada CO<sub>2</sub> dalam air pada temperature 200°C dan tekanan (40, 50, 60, 70, 80 bar). Dengan mengaplikasikan model termodinamika *nonrandom two-liquid* (NTRL) yang paling umum digunakan untuk mengkorelasikan data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair yang baik (Valtz A dkk, 2004).



**Gambar IV.4** Hasil simulasi fraksi mol CO<sub>2</sub> & H<sub>2</sub>O dalam fasa cair pada tiap tekanan

Dapat terlihat pada Gambar IV.4, dimana fraksi mole CO<sub>2</sub> dalam fasa cair meningkat dengan meningkatnya tekanan, fraksi mol H<sub>2</sub>O dalam fasa uap pada awalnya menurun cepat dengan meningkatnya tekanan terhadap batasan nilai yang konstan pada tekanan tinggi (Hou dkk, 2013). Hal tersebut disebabkan oleh solubilitas H<sub>2</sub>O menurun dengan kenaikan temperature, tetapi meningkat dengan tajam dengan meningkatnya tekanan sampai tekanan jenuhnya dan akan sedikit tidak ada perubahan setelahnya (Hou dkk, 2012). Menurut (Cheng Peng dkk, 2013), rumusan diatas dapat menunjukkan besarnya pH pada temperature dan fraksi mol CO<sub>2</sub> yang berbeda. Seiring dengan tekanan yang meningkat, maka jumlah CO<sub>2</sub> yang terlarut dalam air bertambah pula.





**Gambar IV.5** Hasil perhitungan pH operasi pada tiap tekanan

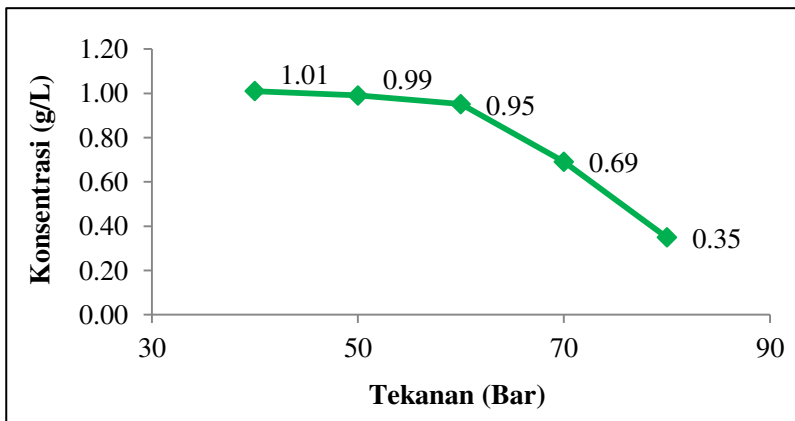
Dari data hasil perhitungan kondisi operasi diatas, didapatkan hubungan antara mol fraksi  $\text{CO}_2$  dan pH kondisi operasi adalah berbanding terbalik. Dimana fenomena tersebut dapat didekatidengan persamaan empiris pada persamaan II.8 untuk menjelaskan ketergantungan dari pH atas temperature dan tekanan  $\text{CO}_2$  (Cheng Peng, dkk, 2013). Dimana ketika semakin besar mol fraksi  $\text{CO}_2$  yang ditambahkan, maka semakin kecil pH kondisi operasinya

Menurut (Cheng Peng dkk, 2013), untuk mengetahui pH pada kondisi operasi dapat dilakukan melalui pendekatan dengan persamaan II.8. Mengamati gambar IV.5 dapat menjelaskan bahwanilai pHmenurun terhadappeningkatan tekanan. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan olehHou dkk (2013) bahwa nilai pH dalam sistem  $\text{CO}_2$ -waterakan menurun dengan meningkatnya tekanan dan nilai pHakan tidak terlalu banyak menurun ketika pada temperature tinggi. Disamping itu  $\text{CO}_2$  sebagai gas penekan dalam reaktor hidrotermal dalam hal ini mensubstitusi peran katalis asam yang menjadi katalisator dan membuat suasana asam pada proses degradasi glukosa

#### IV.2.2 Pengaruh Tekanan terhadap Kandungan Glukosa sisa pada Produk & Pengaruh Tekanan Terhadap Konversi Glukosa

Dekomposisi glukosa pada 573K dan 40 MPa menjadi produk setengah jadi seperti fruktosa, eritrosa, gliseraldehid, asam sakarinik, 1,6-anhidrat glukosa, dihidroksi acetone dan produk gas yang diabaikan (Malaluan, 1995). Glukosa merupakan komponen utama pembentuk asam levulinat melalui intermediet HMF yang kemudian akan bereaksi lanjut menjadi asam levulinat dan asam formiat (Girisuta dkk, 2006) seperti pada Gambar II.3.

Pada penelitian ini diharapkan banyak glukosa yang terkonversi menjadi produk utama yaitu asam levulinat. Pada penelitian ini menggunakan variabel tekanan 40, 50, 60, 70 dan 80 bar. Sampel produk dianalisa dengan HPLC untuk mengetahui kandungan glukosa yang tidak bereaksi atau sisa glukosa pada produk.

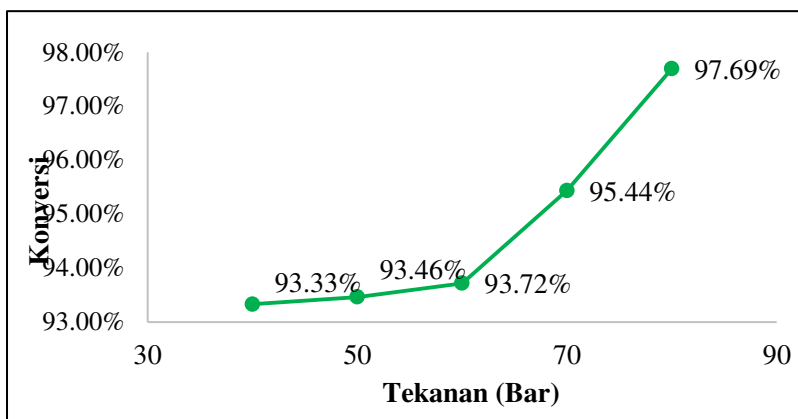


**Gambar IV.6** Hasil perhitungan Glukosa Produk pada tiap tekanan

Dari hasil analisa dan direpresentasikan pada Gambar IV.6 menunjukkan bahwa jumlah glukosa sisa tertinggi pada tekanan 40 bar yaitu  $1,01 \pm 1,06$  g/L dan menurun disetiap

kenaikkan tekanan secara berturut-turut. Pada tekanan 50 bar konsentrasi sisa glukosa menjadi  $0,99 \pm 0,04$  g/L, demikian pada tekanan 60 bar jumlah glukosa sisa berkurang menjadi  $0,95 \pm 0,04$  g/L, pada tekanan 70 bar konsentrasi sisa glukosa menjadi  $0,69 \pm 0,53$  g/L dan pada variabel 80 bar yaitu  $0,35 \pm 0,21$  g/L. Dapat ditarik kesimpulan bahwa tekanan yang optimum pada tekanan 80 bar karena sisa glukosa hasil reaksi yang terkecil seiring dengan naiknya tekanan dan jumlah glukosa yang tersisa semakin kecil. Hal ini dikarenakan glukosa terdegradasi pada temperatur tinggi antara  $180-220$  °C (Girisuta dkk, 2006).

Setelah dilakukan pengamatan sisa glukosa selanjutnya akan memperhitungkan konversi glukosa pada variabel penelitian yang telah ditentukan yaitu variabel tekanan 40, 50, 60, 70 dan 80 bar. Untuk mengetahui konversi glukosa menjadi produk turunannya dapat dilihat hasil pengolahan datanya seperti berikut.



**Gambar IV.7** Hasil perhitungan Konversi Glukosa pada tiap tekanan

Pada proses degradasi glukosa dengan hidrotermal, temperatur dan waktu reaksi merupakan hal-hal terpenting yang mempengaruhi konversi glukosa menjadi komponen-komponen seperti asam levulinat, furfural dan HMF (Huber dkk, 2006).

Pengaruh tekanan terhadap hasil konversi glukosa dapat terlihat pada Gambar IV.7, pada tekanan 40 Bar didapat konversi terendah yaitu  $93,33 \pm 4,33\%$  dan konversi semakin meningkat disetiap kenaikan tekanan yaitu pada 50 bar dihasilkan konversi sebesar  $93,46 \pm 0,14\%$ , selanjutnya pada tekanan 60 bar dihasilkan konversi sebesar  $93,72 \pm 0,14\%$ , pada tekanan 70 bar didapatkan konversi sebesar  $95,44 \pm 2,16\%$ . Konversi tertinggi didapat sebesar  $97,69\%$  yaitu pada variabel tekanan 80 bar. Dapat ditarik kesimpulan bahwa pada tekanan 80 bar merupakan titik optimum konversi glukosa menjadi produk turunannya. Secara keseluruhan jumlah glukosa yang tersisa pada produk menurun seiring kenaikan tekanan.

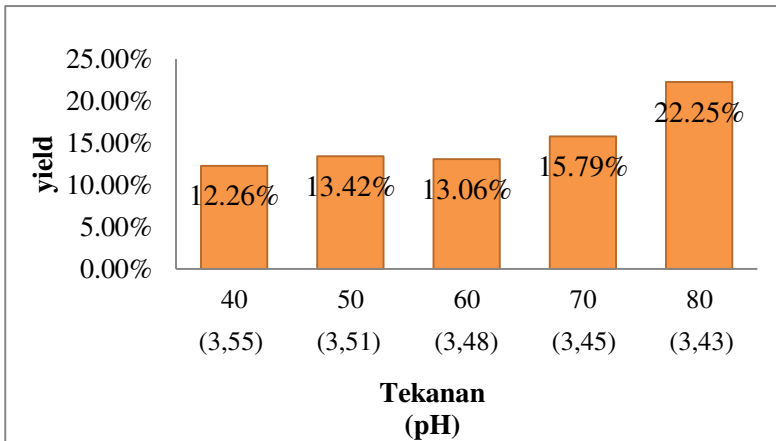
Gambar IV.6 dan Gambar IV.7 menunjukkan hasil analisa dari HPLC bahwa glukosa mengalami degradasi atau konversi menjadi produknya. Glukosa merupakan salah satu komponen yang mudah terdekomposisi menjadi HMF dan asam levulinat, seperti yang diteliti Qi dkk (2008). Dekomposisi dari glukosa telah dilakukan pada air subkritis  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  dibawah tekanan 10 MPa dan ditemukan produk utamanya ialah 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) dan asam levulinat (LA). Pada umumnya glukosa dengan waktu reaksi dan temperatur mempunyai peranan dalam konversi glukosa menjadi bentuk turunannya. Dekomposisi dari glukosa telah ditinjau pada temperature  $180\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$  di bawah 10 MPa dengan hasil konversi glukosa  $35,2\%$  dalam 180 menit pada  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan konversi tertinggi pada  $95,8\%$  dalam 90 menit pada  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Jing Qi dan Lu Xiuyang, 2008).

Hasil penelitian ini yang telah didukung oleh beberapa peneliti sebelumnya. Dimana proses air subkritis mempunyai sifat unik yang telah diketahui sebagai proses alami untuk beberapa aplikasi. Dibawah temperature dan tekanan yang tinggi, disosiasi air kedalam ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  dan  $\text{OH}^-$ , dengan adanya indikasi kelebihan ion ini menunjukkan bahwa air dapat bertindak sebagai katalis asam atau basa. Pada kondisi subkritis produk ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$  dan  $\text{OH}^-$ ) dalam air akan membuat air sedikit

asam dan pada kondisi ini air menjadi pelarut yang baik untuk mengkonversi selulosa dan hemiselulosa menjadi monomer gula. Pada tekanan tertentu, peningkatan suhu akan menurunkan konstanta dielektrik air dan meningkatkan ionisasi air menjadi  $\text{H}_3\text{O}^+$  dan  $\text{OH}^-$  menyebabkan sistem lebih asam. Kehadiran  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Hidroksonium) dalam sistem mewakili sifat proton dalam larutan dan proton ini berikutnya menyerang rantai D-glukosa dan menghasilkan asam levulinat dan turunannya sebagai produk. (Hartono dkk, 2016).

#### **IV.2.3 Pengaruh Tekanan terhadap Yield Asam Levulinat yang dihasilkan**

Produksi asam levulinat melalui konversi glukosa menjadi intermediat HMF yang kemudian akan bereaksi lanjut menjadi asam format (Girisuta dkk, 2006), telah dilakukan pada variasi tekanan yang berbeda dalam air subkritis pada proses hidrotermal. Proses hidrotermal pada variabel penelitian yang telah ditentukan yaitu tekanan 40, 50, 60, 70 dan 80 bar dengan temperatur 200 °C. Yield asam levulinat akan meningkat sekitar 60% pada temperatur tinggi antara range 180-220°C (Galletti dkk, 2012). Ada kecenderungan dalam peningkatan yield asam levulinat dengan cara peningkatan konsentrasi katalis dan waktu reaksi.



**Gambar IV.8** Hasil perhitungan %yield asam levulinat dan pH operasi pada tiap tekanan

Identifikasi Asam levulinat pada hasil dekomposisi glukosa menjadi produk adalah bahasan penelitian ini. Dapat dilihat pada gambar IV.8 menunjukkan %yield asam levulinat yang dicapai terhadap variabel yang dilakukan. Hasil dari %yield merupakan pengolahan data dari hasil analisa dengan HPLC (*High Performance Liquid Chromatogram*). Pada hasil yang ditunjukkan pada Gambar IV.8 dapat dilihat pada tekanan 40 bar menghasilkan yield sebesar 12,26 %wt, namun seiring dengan meningkatnya tekanan hasil asam levulinat yang diperoleh juga meningkat. Dapat dibuktikan pada tekanan 50 bar memiliki yield yang lebih tinggi sebesar 13,42 %wt, pada tekanan 60 bar mengalami penurunan yang tidak terlalu jauh yaitu sebesar 13,06 %wt. Selanjutnya pada tekanan 70 bar memiliki yield asam levulinat sebesar 15,79 %wt dan terus meningkat tajam pada tekanan 80 bar yaitu sebesar 22,25 %wt. Kesimpulannya adalah tekanan 80 bar merupakan titik yield yang terbaik diantara beberapa variabel tekanan tersebut. Yield asam levulinat meningkat perlahan pada waktu reaksi 180-250 menit dan menurun pada temperature 200-220 °C.

Dalam proses produksi asam levulinic, gula C6 yang dehidrasi ke HMF, produk menengah ini kemudian diubah menjadi asam levulinat dan asam format. C5 gula dikonversi ke furfural, dan kemudian itu jauh terdegradasi menjadi asam format dan produk tidak larut lainnya (Girisuta dkk, 2013). Pada langkah pertama dari dehidrasi glukosa, reaksi isomerisasi glukosa-fruktosa terjadi dan kemudian lebih lanjut dehidrasi untuk HMF dan kemudian diubah dengan secara cepat menjadi asam levulinat dan asam format. Pembentukan LA atau dehidrasi HMF jauh lebih cepat daripada reaksi lainnya. Begitu HMF terbentuk itu seketika dikonversi ke LA ( Hartono dkk, 2016).

Dari Gambar IV.8 juga didapatkan hubungan antara pH operasi di dalam reaktor dengan hasil Yield Asam Levulinat (%). Dengan persamaan yang didapatkan pada grafik tersebut, maka dapat diperkirakan berapa banyak hasil yield Asam Levulinat (%) yang diinginkan dengan cara menurunkan pH operasi melalui tekanan CO<sub>2</sub> yang diperbesar.

Peningkatan yield asam levulinat dalam hal ini disebabkan dengan peningkatan tekanan CO<sub>2</sub> maka fraksi mol CO<sub>2</sub> meningkat dalam fasa liquid sehingga volume gas CO<sub>2</sub> dalam proses juga meningkat. Hal ini menyebabkan meningkatnya jumlah HCO<sub>3</sub> (sebagai senyawa pembuat suasana asam) yang dihasilkan dari reaksi yang terlihat pada persamaan II.8 Dengan meningkatkan waktu dan tekanan hidrolisis subkritis, kontak antara selulosa dan glukosa dengan ion air (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan OH<sup>-</sup>) menjadi lebih intens dan lebih lama, dan lebih dari molekul selulosa dan hemiselulosa dihidrolisis dan diubah menjadi gula monomer dan kemudian dehidrasi menjadi HMF dan asam levulinic. Perubahan tekanan juga memiliki efek positif pada konsentrasi asam levulinat yang dihasilkan, dengan meningkatkan tekanan, pertukaran ion antara beberapa kation logam dengan H<sup>+</sup> juga meningkat (Hartono dkk, 2016).

Pada produk hasil reaksi berwarna kuning gelap kecoklatan dan selama penyimpanan muncul endapan coklat kehitaman yang menempel pada dinding kaca dimana

diidentifikasi sebagai humin (Girisuta dkk, 2006). Hal tersebut juga terjadi pada produk yang Kami hasilkan. Indikasi kuat humin bisa terbentuk dari dehidrasi glukosa dan HMF (Girisuta dkk, 2006). Humin juga muncul pada proses hidrolisa pati (Wisnu A. dkk, 2014). Pada reaksi degradasi glukosa menjadi HMF dan asam levulinat atau humins ditemukan bahwa pembentukan humin mengandung energy aktivasi yang besar (Girisuta dkk, 2006). Asam format adalah asam organik utama terbentuk dalam hidrolisis asam dari karbohidrat. Asam format diproduksi pada sedikit kurang dari sama dengan molar ratio asam levulinat dengan glukosa hanya sebagai umpan. Asam format adalah *co-product* dari pembelahan hidrolitik dari pembentukan kelompok aldehid suksinat di-aldehid (butanedial), komponen reaktif tinggi yang terbentuk dari resin-resin dan polimer (Lee D, 2010).



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1 Kesimpulan**

Dari penelitian produksi asam levulinat dari daging buah trembesi menggunakan metode air subkritis yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Konversi glukosa meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan, konversi tertinggi didapat pada tekanan 80 bar menit yaitu sebesar 97,69%.
2. Yield asam levulinat meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan, yield asam levulinat tertinggi didapat pada tekanan 80 bar yaitu sebesar 22,25 %wt.

#### **V.2 Saran**

Saran yang bisa diberikan untuk penelitian ini adalah :

1. Dilakukan analisa HMF untuk mengetahui produk intermediat yang terbentuk dan asam formiat sebagai produk samping.
2. Mempelajari reaction pathway senyawa fruktosa menjadi asam levulinat, kemungkinan fruktosa dapat terdegradasi menjadi asam levulinat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aditya Wisnu., Awaludin Amir, Saryono. 2014. Studi Produksi Asam Levulinat dari Pati Ubi Gajah (*Manihot esculenta*) Menggunakan Katalis Asam Sulfat. Pekanbaru. JOM FMIPA UNRI.
- Akmal Khoirul, Wisnu., Awaludin Amir, Saryono, Nurhayati, Helza Pepi. 2013. Konversi Pati Ubi Gadung (*Dioscorea hispida*) menjadi Asam Levulinat. Pekanbaru. JOM FMIPA UNRI.
- Alonso DM, Wettstein SG, Mellmer MA, Gurbuz EI, Dumesic JA. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. *Energy Environ Sci* 2013;6(1):76–80.
- Bicker M, Kaiser D, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub and supercritical acetone. *Green Chem* 2003;5:280–4.
- Bozell, J. J. , L. Moens, D. C. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski and J. L. Jarnefeld, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2000,28, 227–239.
- Chalid M. Ph.D. thesis, University of Groningen, Netherlands; 1971.
- Chen, H.Z., Yu B, Jin SY. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, S2 O82 /ZrO2–SiO2–Sm2O3. *Bioresour Technol* 2011;102:3568–70.
- Cengel, A. Yunus & Boles, A. Michael, *Thermodynamics An Engineering Approach*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York 2002.
- Chheda JN, Román-Leshkov Y, Dumesic JA. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and polysaccharides. *Green Chem* 2007;9:342–50.

- DahlanEndes.  
2010;TrembesiDahulunyaAsingNamunSekarangTidakLagi.  
Bogor: IPB press.
- Fang, Q., Hanna, M.A., “Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum”, *Bioresource Technol.*, 81, 187—192(2002).
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., &Heeres, H. J. (2007).“Kinetic study on the acid catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(6), 1696-1708.
- Hara M. Biodisel production by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH and phenolic OH groups, solid Bronsted acid catalysts. *Top Catal* 2010;53:805–10.
- Hendry, D. (2012) Investigation of Supercritical Fluids for Use in Biomass Processing & Carbon Recycling. PhD dissertation. University of Missouri–Columbia, <http://hdl.handle.net/10355/14997>
- Hosamani, S.V ., Pugashetti, B.K. &Patil, N.A., 2000, Study on the performance of grazing UAS, sheep supplemented with rain tree pods. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*,13(4), 961-964.
- Jeong, Gwi-Taek. 2014. *Production of Levulinic Acid from Glucosamine by Dilute-Acid Catalyzed Hydrothermal Process*. Busan. Elsevier.
- Kupiainen L, Ahola J, Tanskanen J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid. *ChemEng Res Des* 2011;89(12):2706–13.
- Lesbali, Aldes. Rianta, Ambi. Hidayati Nurlisa. Mohadi Risfidian. Studi Konversi 5-Hidroksimetilfurfural Menjadi Asam Levulinat dengan Katalis Asam dan Bentonit.Palembang. Jurnal Majalah Ilmiah UNSRI.
- Li CZ, Zhang ZH, Zhao ZBK. Direct conversion of glucose and cellulose to5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetra-hedronLett* 2009;50:5403–5.

- Liu F, Sivoththaman S, Tan Z. Solvent extraction of 5-HMF from simulated hydrothermal conversion product. *Sustain Environ Res* 2014;24(2):149–57.
- Nazlina Y, Amin AS, Salasiah E. Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;171:14–23.
- Nuroniah, H. S dan A.S. Kosasih. 2010. Mengenal Jenis Trembesi (Samanea saman (Jacquin). Merrill) sebagai Pohon Peneduh. *Jurnal Mitra Hutan Tanaman*. 5 (1): 1-5.
- Peng L, Lin L, Zhang J, Zhuang J, Zhang B, Gong Y. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. *Molecules* 2010;15:5258–72.
- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Froling, M., Antal, J.M.J., & Tester, J.W. (2008). Thermochemical Biofuel Production in Hydrothermal Media: A Review of Sub- and Supercritical Water Technologies. *Energy & Environmental Science*, Vol.1, No.1, 32-65, ISSN 1754-5692.
- Qi, Jing., Xiuyang, Lau., 2008. Kinetics of Non-Catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 16:890-894
- Ritter S. Biorefinery gets ready to deliver the goods. *Science/Technology* 2006;84(34):47.
- Saqib, A.A.N.S., Whitney, Philip John. 2011. Differential behaviour of the dinitrosalicylic acid (DNS) reagent towards mono- and di-saccharide sugars. Elsevier
- Shen, Jiancheng. dan Wyman, Charles E., 2011. Hydrochloric Acid-Catalyzed Levulinic Acid Formation from Cellulose: Data and Kinetic Model to Maximize Yield.. *AIChE Journal*. Hal 1-11
- Sano, Atsushi., Satoh, Tsuneo., Oguma, Tetsuya., Nakatoh, Akinori., Satoh, Jun-ichi., Ohgawara., Toshifumi., 2007.

Determination of Levulinic Acid in Soy Sauce by Liquid chromatography with mass spectrometric detection., Elsevier. Hal 1242-1247

- Thole, N.S, Joshi, A.L. & Rangnekar, D.V., 1992, Nutritive evaluation of rain tree (*Samanea saman*) pods. *Indian Journal of Animal Sciences*, 62: 270-272.
- Thomas, C.T., Devasia, P.A., Kunjikutty, N. & Nandakumaran, M., 1976. Evaluation of the nutritive value of rain tree (*Enterolobium saman* ) fruit meal. *Kerala Journal of Veterinary Sciences*, 7: 7-12.
- Torres, A.I., Daoutidis, P., Tsapatsis, M. Continuous production hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study. *Energi Environ Sci* 2010;3:1560-72
- Timokhin BV, Baransky VA, Eliseeva GD. Levulinic acid in organic synthesis. *Russ Chem Rev* 1999;68(1):73–84.
- Wahyudiono., Machmudah, Siti., Goto, Motonobu., 2012. Utilization of Sub and Supercritical Water Reactions in Resource Recovery of Biomass Waste. *Engineering Journal*. Volume 17
- Trusler, J.P. Martin, 2013. The pH of CO<sub>2</sub> –Saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressure up to 15Mpa. *The Journal of Supercritical Fluids*: 132-135  
(<http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates>) diakses pada tanggal 12 November 2016.  
(<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.11091.html>). diakses pada tanggal 12 November 2016.  
(<http://www.hbcnpnetbase.com>) diakses pada tanggal 12 November 2016.

## **APPENDIKS A**

### **PENGOLAHAN DATA**

#### **1. Menghitung kadar glukosa pada daging buah trembesi dengan HPLC**

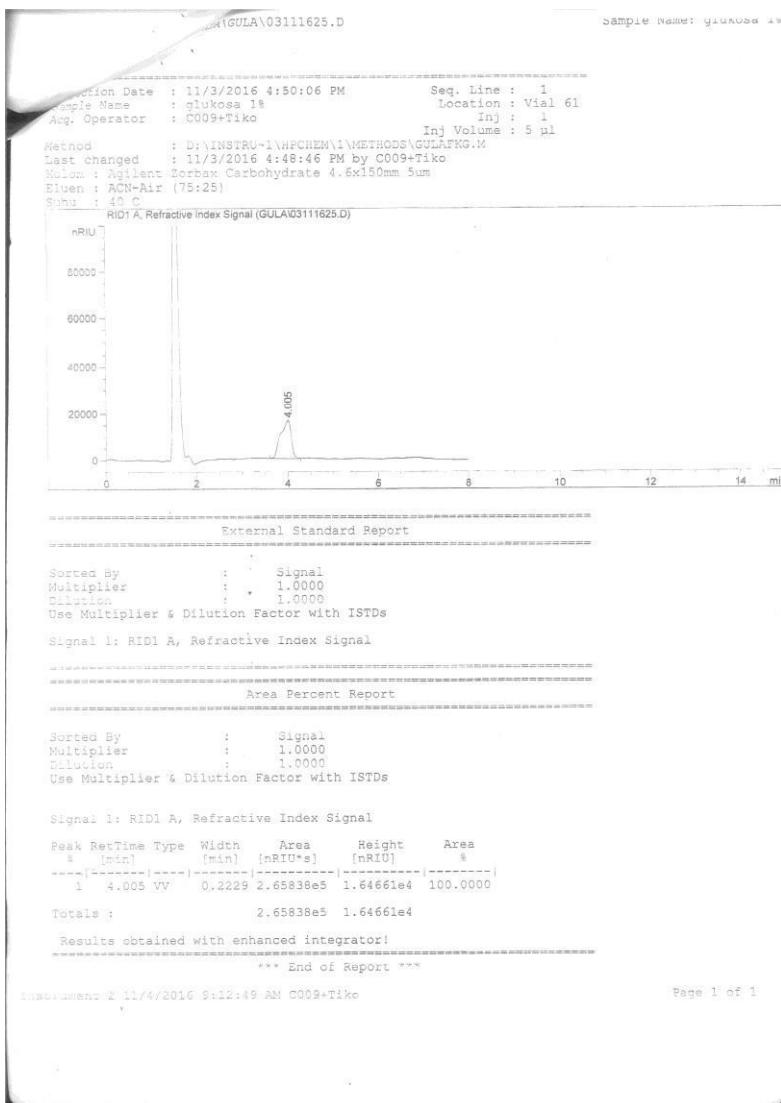
Data penimbangan

Standard glukosa dan fruktosa masing-masing ditimbang 0,2 gram dilarutkan dalam 2ml air → 10% (b/v)

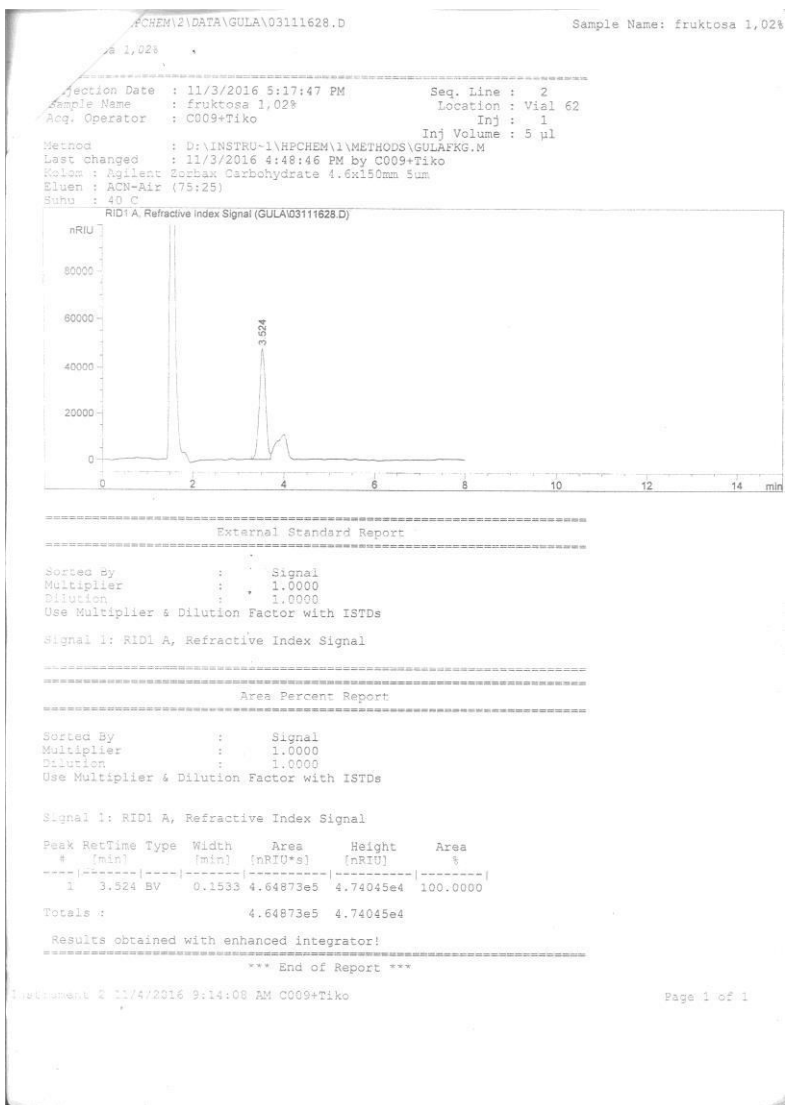
- Area senyawa Standard

Fruktosa (1,02 %b/v) = 464873

Glukosa (1,00 %b/v) = 265838

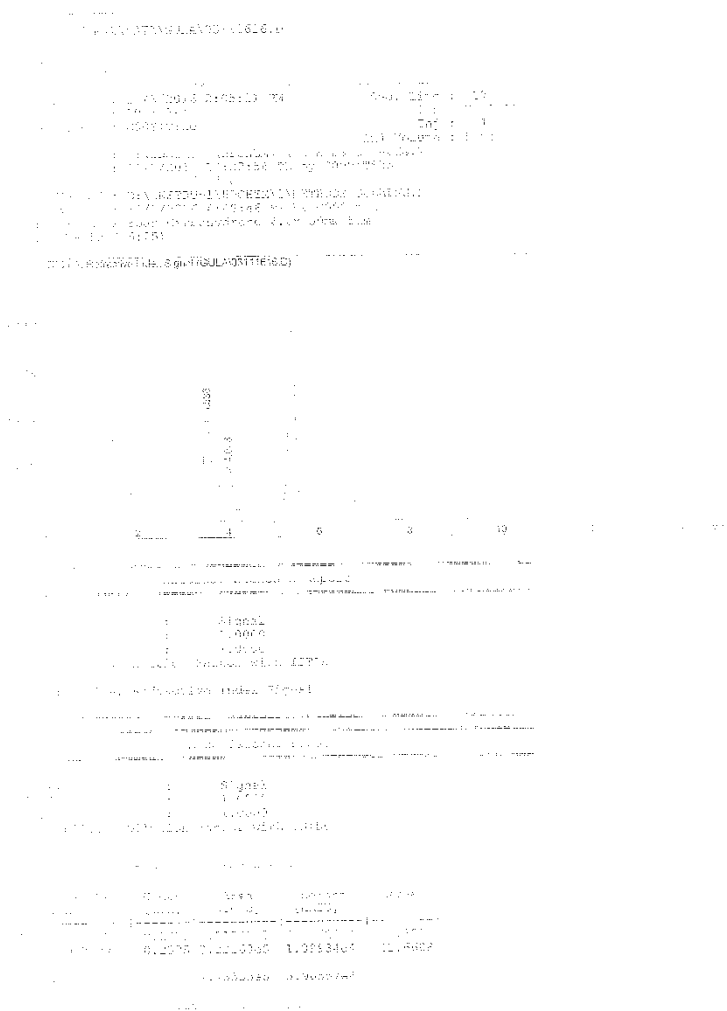


**Gambar A1.** Kromatogram Standard Glukosa 1%b/v



**Gambar A2.** Kromatogram standard Fruktosa 1,02%





**Tabel A1.** Kadar glukosa dan fruktosa dalam Sampel Daging buah Trembesi

Parameter	Area	Konsentrasi (%b/v)	Berat (g) dalam 2,5g	Kadar (%b/b)
Glukosa	322268	1,20 %	0,3031 g	12,12%
Fruktosa	451285	0,99 %	0,2475 g	9,90%

- a) Menghitung kadar (%b/v) tiap parameter pada sampel dalam 25ml air

$$\text{Kadar sampel (\%b/v)} = \frac{\text{Area sampel}}{\text{Area standard}} \times \text{kadar standard}$$

- Glukosa (%b/v) =  $\frac{322268}{265838} \times 1\%$   
= 1,20 %b/v
- Fruktosa (%b/v) =  $\frac{451285}{464873} \times 1.02\%$   
= 0,99 %b/v

- b) Menghitung berat tiap komponen dalam daging buah trembesi dalam 2,5 g

$$\text{Berat sampel} = \frac{\text{Kadar sampel}}{\text{Kadar standard}} \times \frac{\text{Volume Larutan sampel}}{\text{Volume Larutan standard}}$$

- Glukosa =  $\frac{1,20\%}{1,00\%} \times 200 \text{ mg} \times \frac{25 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$   
= 0,3031 g
- Fruktosa =  $\frac{0,99\%}{1,02\%} \times 200 \text{ mg} \times \frac{25 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$   
= 0,2475 g

- c) Menghitung Kadar (%b/b) tiap parameter pada sampel dalam 2.50 g

$$\text{Kadar sampel (\%b/b)} = \frac{\text{Berat sampel}}{\text{Berat air}} \times 100\%$$

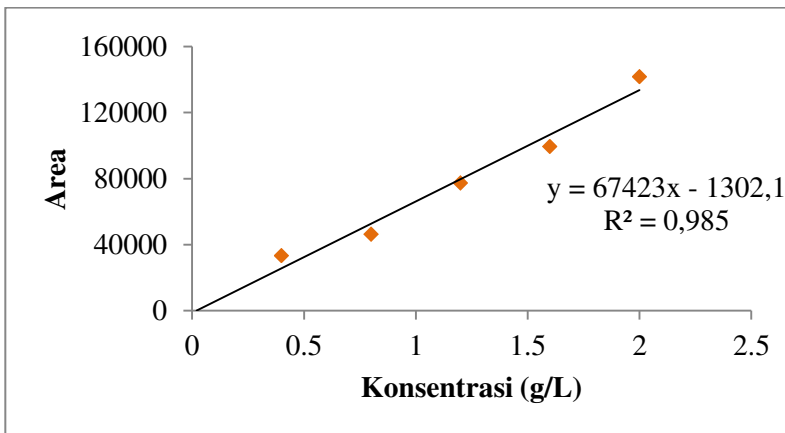
- Glukosa =  $\frac{0,3031 \text{ g}}{25 \text{ g}} \times 100\%$   
= 12,12 %b/b

$$\text{- Fruktosa} = \frac{0,2475 \text{ g}}{25 \text{ g}} \times 100\% = 9,90 \text{ \%b/b}$$

## 2. Menghitung glukosa sisa pada produk dengan HPLC

**Tabel A2.** Kurva Standard Glukosa dalam HPLC

Variabel	Konsentrasi (g/L)	Area
Bar		
40	0,4	33359
50	0,8	46394
60	1,2	77219
70	1,6	99309
80	2	141748



**Gambar A4.** Kurva Standard Glukosa dalam HPLC

Persamaan garis linier untuk kurva standard Asam Levulinat :

$$y = 67423x - 1302,1$$

y = area ; x = konsentrasi (ppm)

Contoh Menghitung konsentrasi Sampel dengan Kurva Standard Glukosa

Pers. Garis linier Kurva Standard Glukosa  $y = 67423x - 1302,1$

x = konsentrasi (g/L)

y = Absorbansi

$$x = \frac{y + 1302,1}{67423}$$

Pada variabel tekanan 40 bar

$$x = \frac{66819 + 1302,1}{67423}$$

$$x = 1,010 \text{ g/L}$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut.

**Tabel A3.** Data konsentrasi sisa glukosa setelah proses

Variabel (bar)	Ret. Time	Area	Konsentrasi (g/L)
40	1,899	66819	1,010
50	1,907	65422	0,990
60	1,894	62849	0,951
70	1,876	45255	0,691
80	1,876	22233	0,349

## Kromatogram Analisa sisa glukosa dalam sampel dengan HPLC

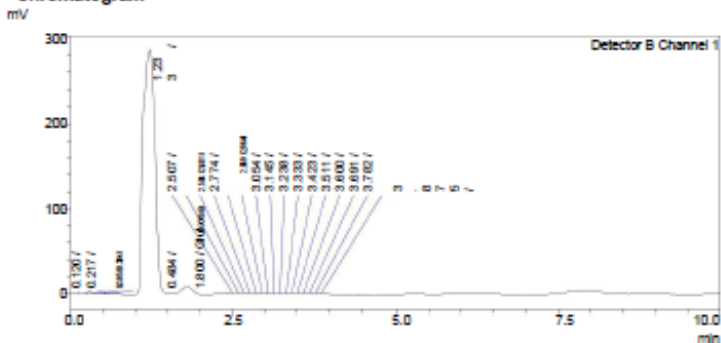
### SHIMADZU LabSolutions Analysis Report

#### <Sample Information>

Sample Name : Standar Glukosa  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Glukosa 2.gr1cd  
 Method Filename : Analisa Gluk - Glukosa - Kurva1cm  
 Batch Filename :  
 Vial # : 1-5  
 Injection Volume : 10 uL  
 Date Acquired : 10/01/2017 1:42:28 PM  
 Date Processed : 10/01/2017 2:51:44 PM

Sample Type : Standard  
 Level : 5  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

#### <Chromatogram>



#### <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.120	1669	358	0.000			
2	0.217	2220	483	0.000		V	
3	0.305	2645	577	0.000		V	
4	0.394	2478	555	0.000		V	
5	0.484	1768	427	0.000		V	
6	1.233	3702755	287062	0.000		V	
7	1.800	141748	9804	2.122	g/L	SV	Glukosa
8	2.507	44861	2683	0.000		V	
9	2.594	14516	2745	0.000		V	
10	2.681	13802	2619	0.000		V	
11	2.774	12898	2447	0.000		V	
12	2.863	12478	2358	0.000		V	
13	2.954	12708	2399	0.000		V	
14	3.054	13036	2457	0.000		V	
15	3.145	13263	2507	0.000		V	
16	3.238	13381	2517	0.000		V	
17	3.333	12727	2630	0.000		V	
18	3.423	16264	2823	0.000		V	
19	3.511	15400	2897	0.000		V	
20	3.600	15177	2850	0.000		V	
21	3.691	14726	2784	0.000		V	
22	3.782	15195	2654	0.000		V	

Gambar A5. Kromatogram standar glukosa



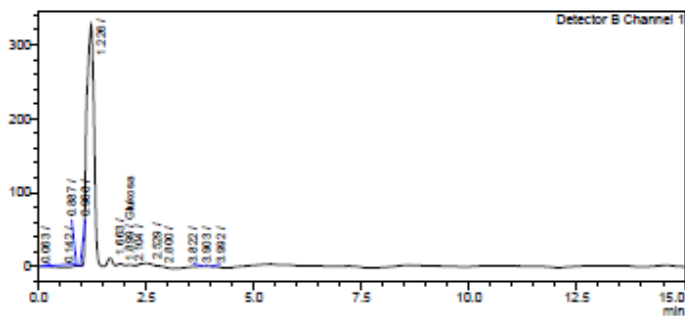
# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name : Sampel  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 1.tcd  
 Method Filename : Analisa Glukosa - Kurva.tcm  
 Batch Filename :  
 Vial # : 1-2  
 Injection Volume : 10 µL  
 Date Acquired : 10/01/2017 10:11:00 AM  
 Date Processed : 10/01/2017 2:56:13 PM  
 Sample Type : Unknown  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## <Chromatogram>

mV



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak	Ret. time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.063	1458	405	0.000			
2	0.142	1469	355	0.000		V	
3	0.867	24080	2450	0.000		V	
4	0.968	9494	2413	0.000		V	
5	1.226	3864400	328272	0.000		V	
6	1.663	124465	12969	0.000		V	
7	1.899	66819	5973	1.010	g/L	V	Glukosa
8	2.104	45122	4145	0.000		V	
9	2.529	171845	6812	0.000		V	
10	2.800	34331	3343	0.000		V	
11	3.822	64015	2580	0.000		V	
12	3.903	12633	2447	0.000		V	
13	3.992	24850	2058	0.000		V	
Total		4444960	374332				

**Gambar A6.** Kromatogram variable 40 bar



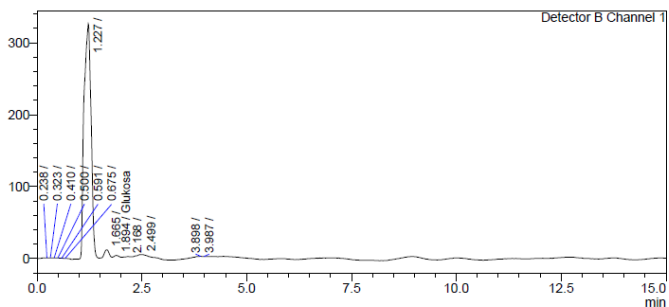
# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name	: Sampel	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: 1		
Data Filename	: Sampel 3.lcd		
Method Filename	: Analisa Gula - Glukosa - Kurva.lcm		
Batch Filename	:		
Vial #	: 14	Acquired by	: System Administrator
Injection Volume	: 10 uL	Processed by	: System Administrator
Date Acquired	: 10/01/2017 10:42:35 AM		
Date Processed	: 10/01/2017 2:56:32 PM		

## <Chromatogram>

mV



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.238	13318	1381	0.000			
2	0.323	8917	1586	0.000		V	
3	0.410	8264	1596	0.000		V	
4	0.500	7860	1524	0.000		V	
5	0.591	7321	1436	0.000		V	
6	0.675	8950	1263	0.000		V	
7	1.227	3849663	327770	0.000		V	
8	1.665	131848	13723	0.000		V	
9	1.894	65422	5975	0.990	g/L	V	Glukosa
10	2.168	62145	4476	0.000		V	
11	2.499	206602	7562	0.000		V	
12	3.898	24628	1381	0.000			
13	3.987	2359	575	0.000		V	
Total		4397298	370248				

**Gambar A7.** Kromatogram variable 50 bar

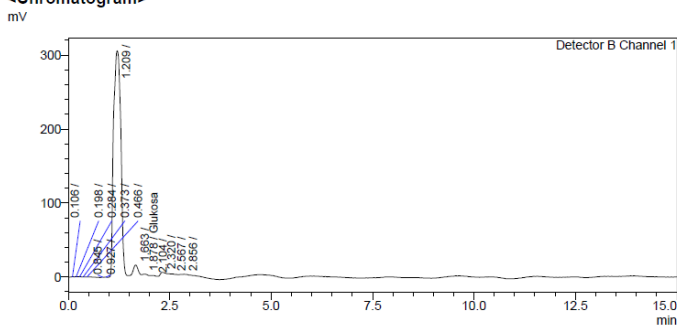


# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name : Sampel  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 5.lcd  
 Method Filename : Analisa Gula - Glukosa - Kurva.lcm  
 Batch Filename :  
 Vial # :  
 Injection Volume : 1-6  
 Injection Volume : 10 uL  
 Date Acquired : 10/01/2017 11:14:32 AM  
 Date Processed : 10/01/2017 2:56:46 PM  
 Sample Type : Unknown  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## <Chromatogram>



## <Peak Table>

Detector B Channel 1							
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.106	2956	602	0.000			
2	0.198	3351	703	0.000		V	
3	0.284	3288	700	0.000		V	
4	0.373	2479	552	0.000		V	
5	0.466	1639	396	0.000		V	
6	0.845	1707	457	0.000			
7	0.927	3078	625	0.000		V	
8	1.209	3852057	306842	0.000		V	
9	1.663	179381	17744	0.000		V	
10	1.878	62894	5551	0.952	g/L	V	Glukosa
11	2.104	40319	3856	0.000		V	
12	2.320	129244	8631	0.000		V	
13	2.567	67631	6565	0.000		V	
14	2.856	214305	6465	0.000		V	
Total		4564328	359690				

**Gambar A8.** Kromatogram variable 60 bar





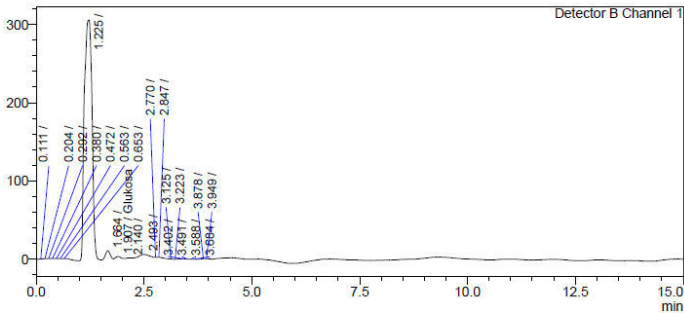
# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name	: Sampel	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: 1		
Data Filename	: Sampel 2.lcd		
Method Filename	: Analisa Gula - Glukosa - Kurva.lcm		
Batch Filename	:		
Vial #	: 1-3		
Injection Volume	: 10 uL		
Date Acquired	: 10/01/2017 10:26:50 AM	Acquired by	: System Administrator
Date Processed	: 10/01/2017 2:56:24 PM	Processed by	: System Administrator

## <Chromatogram>

mV



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.111	3834	829	0.000			
2	0.204	5923	1214	0.000		V	
3	0.292	8492	1527	0.000		V	
4	0.380	9059	1727	0.000		V	
5	0.472	9873	1875	0.000		V	
6	0.563	10611	2011	0.000		V	
7	0.653	26437	2114	0.000		V	
8	1.225	3811592	307527	0.000			
9	1.664	102117	12285	0.000		V	
10	1.907	45255	4656	0.691	g/L		Glukosa
11	2.140	37646	2851	0.000		V	
12	2.493	145366	7243	0.000		V	
13	2.770	14823	3339	0.000		V	
14	2.847	35319	3299	0.000		V	
15	3.125	4129	860	0.000		V	
16	3.223	3002	684	0.000		V	
17	3.402	8058	872	0.000		V	
18	3.491	2173	527	0.000		V	
19	3.588	873	252	0.000		V	
20	3.684	470	159	0.000		V	
21	3.878	2886	502	0.000			
22	3.949	1935	474	0.000		V	

**Gambar A9.** Kromatogram variable 70 bar



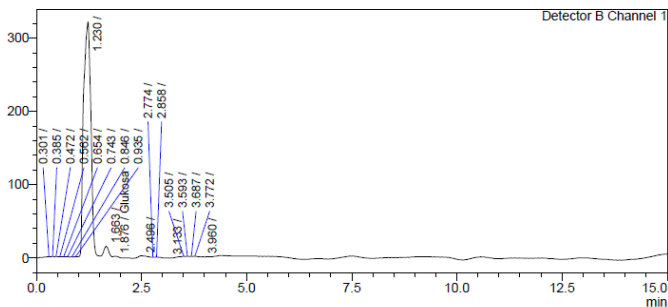
# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name	: Sampel	Sample Type	: Unknown
Sample ID	: 1	Acquired by	: System Administrator
Data Filename	: Sampel 4.lcd	Processed by	: System Administrator
Method Filename	: Analisa Gula - Glukosa - Kurva.lcm		
Batch Filename	:		
Vial #	: 1-5		
Injection Volume	: 10 µL		
Date Acquired	: 10/01/2017 10:58:40 AM		
Date Processed	: 10/01/2017 2:56:38 PM		

## <Chromatogram>

mV



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.301	20910	1935	0.000			
2	0.385	12227	2150	0.000		V	
3	0.472	12188	2138	0.000		V	
4	0.562	10418	1998	0.000		V	
5	0.654	8749	1834	0.000		V	
6	0.743	8838	1700	0.000		V	
7	0.846	8589	1639	0.000		V	
8	0.935	9172	1760	0.000		V	
9	1.230	3908136	321655	0.000		V	
10	1.663	144041	15935	0.000		V	
11	1.876	22233	2370	0.349	g/L	SV	Glukosa
12	2.496	56486	3643	0.000		V	
13	2.774	6693	1531	0.000		V	
14	2.858	16130	1645	0.000		V	
15	3.133	423	143	0.000		V	
16	3.505	23202	1799	0.000		V	
17	3.593	9555	1692	0.000		V	
18	3.687	7033	1454	0.000		V	
19	3.772	10560	1388	0.000		V	
20	3.960	775	217	0.000		V	
Total		4296361	368625				

**Gambar A10.** Kromatogram variable 80 bar

### 3. Menghitung Glukosa yang Terkonversi dengan HPLC

Contoh perhitungan konversi glukosa pada variabel tekanan 40 bar :

Glukosa awal pada daging trembesi (dalam 1 liter) = 15,141 g/L

BM Glukosa = 180 g/mol

Mol glukosa awal

$$\text{mol} = \frac{\text{massa glukosa awal (g)}}{\text{BM Glukosa (g/mol)}}$$

$$\text{mol} = \frac{15,141 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol} = 0,084 \text{ mol}$$

Mol Sisa glukosa pada variable 40 bar :

$$\text{mol} = \frac{\text{massa glukosa sisa (g)}}{\text{BM Glukosa (g/mol)}}$$

$$\text{mol} = \frac{1,010 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol} = 0,006 \text{ mol}$$

Mol glukosa yang bereaksi = mol glukosa awal – mol glukosa sisa

$$\begin{aligned} &= 0,084 \text{ mol} - 0,006 \text{ mol} \\ &= 0,078 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Mol Glukosa yang Bereaksi}}{\text{Mol Glukosa Awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{0,078 \text{ mol}}{0,084 \text{ mol}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = 93,33\%$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut :

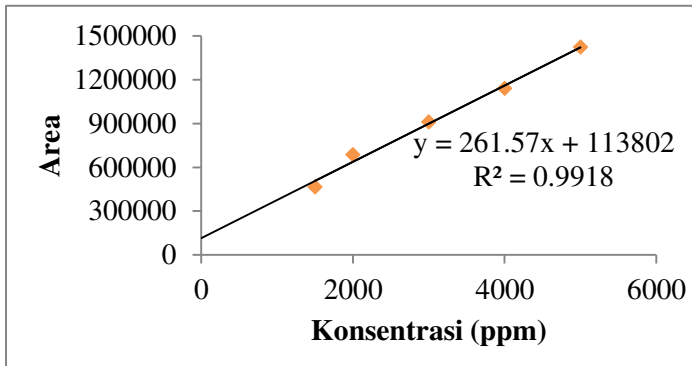
**Tabel A4.** Data Konversi glukosa yang terkonversi

Variable (bar)	Glukosa awal		Glukosa sisa		Glukosa reaksi	Konversi
	g/L	mol/L	g/L	mol/L	mol/L	
40	15,141	0,084	1,010	0,006	0,078	93,33%
50	15,141	0,084	0,990	0,005	0,079	93,46%
60	15,141	0,084	0,951	0,005	0,079	93,72%
70	15,141	0,084	0,691	0,004	0,080	95,44%
80	15,141	0,084	0,349	0,002	0,082	97,69%

## 5. Menghitung jumlah Asam Levulinat hasil dari percobaan dengan HPLC

**Tabel A5.** Kurva standard asam levulinat dalam HPLC

Konsentrasi (ppm)	Area
1500	463787
2000	685175
3000	909934
4000	1140824
5000	1423617



**Gambar A11.** Kurva standard asam levulinat

Persamaan garis linier untuk kurva standard Asam Levulinat :

$$y = 261,57x + 113802$$

y = area

x = konsentrasi (ppm)

Contoh Menghitung konsentrasi Sampel dengan Kurva Standard Asam levulinat

Pers. Garis linier Kurva Standard Asam levulinat  $y = 261,569x + 113803$

Dimana :

x = konsentrasi (ppm)

y = Absorbansi

$$x = \frac{y - 113803}{261,569}$$

Pada variabel tekanan 40 bar

$$x = \frac{599505 - 113803}{261,569}$$

$$x = 1857 \text{ ppm}$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut:

**Tabel A6.** Data konsentrasi Asam Levulinat hasil proses.

Variabel (bar)	Area	Konsentrasi (ppm)
40	599505	1857
50	645439	2032
60	631065	1978
70	739066	2390
80	994989	3369

## 6. Menghitung yield asam levulinat dengan analisa HPLC

Massa daging buah trembesi = 4,746 gram

Massa glukosa dalam daging trembesi 12,12 %b/b (dalam 38ml)  
= 0,575 gram

Glukosa awal pada daging trembesi (dalam 1 liter) = 15,141 g/L

Massa Asam Levulinat yang dihasilkan pada variable 40 bar :

Konsentrasi Asam levulinat yang dihasilkan = 1,857 gram/L

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{Massa Asam Levulinat}}{\text{Massa Glukosa Awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Yield} = \frac{1,857 \text{ g/L}}{15,141 \text{ g/L}} \times 100\%$$

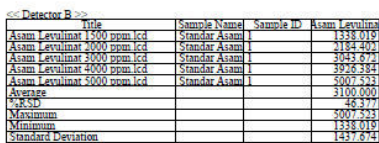
$$\% \text{ Yield} = 12,26\%$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut:

**Tabel A7.** Data untuk menghitung yield Asam Levulinat hasil proses.

Variabel (bar)	Glukosa awal	Asam Levulinat		Yield %wt
	g/L	ppm (mg/L)	g/L	
40	15,141	1857	1,857	12,26 %
50	15,141	2032	2,032	13,42 %
60	15,141	1978	1,978	13,06 %
70	15,141	2390	2,390	15,79 %
80	15,141	3369	3,369	22,25 %

## 15/12/2016 12:33:23 PM Page 2 / 8



A -19





SHIMADZU

LabSolutions

## Analysis Report

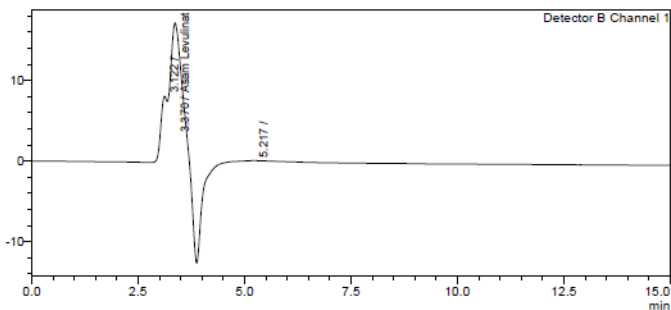
## &lt;Sample Information&gt;

Sample Name : Sampel 1  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 1.lcd  
 Method Filename : Asam Levulinat\_Kalibrasi.lcm  
 Batch Filename : 2016\_11\_28\_Analisa HPLC-Adenine.lcb  
 Vial # : 1-17  
 Injection Volume : 20 uL  
 Date Acquired : 14/12/2016 2:57:16 PM  
 Date Processed : 15/12/2016 12:26:46 PM

Sample Type : Unknown  
 Level : 1  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## &lt;Chromatogram&gt;

mV



## &lt;Peak Table&gt;

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	3.122	128962	11867	0.000			
2	3.370	599505	23872	1856.880	ppm	V	Asam Levulinat
3	5.217	991719	6914	0.000			
Total		1720186	42653				

Gambar A13. Kromatogram variabel 40 bar



# Analysis Report

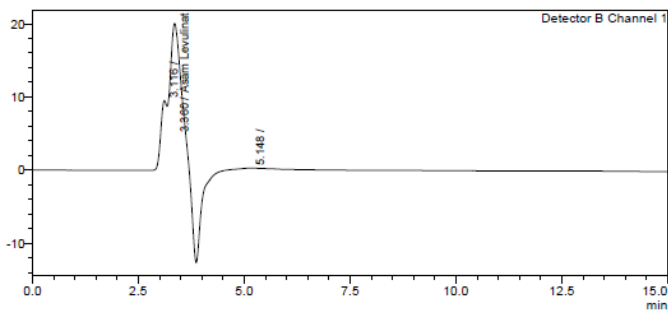
## <Sample Information>

Sample Name : Sampel 2  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 2.lcd  
 Method Filename : Asam Levulinat\_Kalibrasi.lcm  
 Batch Filename : 2016\_11\_28\_Analisa HPLC-Adenine.lcb  
 Vial # : 1-18  
 Injection Volume : 20 uL  
 Date Acquired : 14/12/2016 3:47:41 PM  
 Date Processed : 15/12/2016 12:26:51 PM

Sample Type : Unknown  
 Level : 1  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## <Chromatogram>

mV



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	3.116	148278	13339	0.000			
2	3.360	645439	26744	2032.487	ppm	V	Asam Levulinat
3	5.148	1126043	7844	0.000			
Total		1919760	47927				

**Gambar A14.** Kromatogram variabel 50 bar



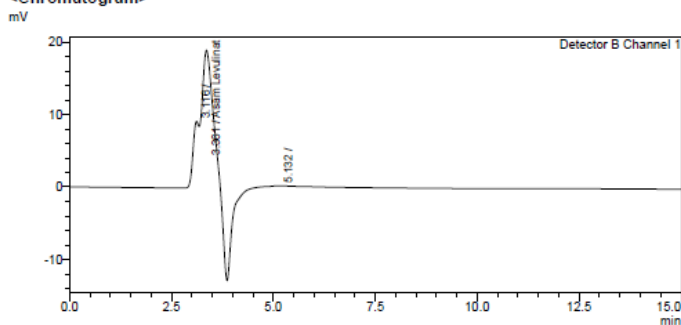
# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name : Sampel 3  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 3.lcd  
 Method Filename : Asam Levulinat\_Kalibrasi.lcm  
 Batch Filename : 2016\_11\_28\_Analisa HPLC-Adenine.lcb  
 Vial # : 1-19  
 Injection Volume : 20 µL  
 Date Acquired : 14/12/2016 4:03:06 PM  
 Date Processed : 15/12/2016 12:26:56 PM

Sample Type : Unknown  
 Level : 1  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## <Chromatogram>



## <Peak Table>

Detector B Channel 1						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Name
1	3.116	146909	13070	0.000		
2	3.361	631065	25797	1977.535	ppm	Asam Levulinat
3	5.132	1045875	7565	0.000		
Total		1823850	46433			

**Gambar A15.** Kromatogram variabel 60 bar

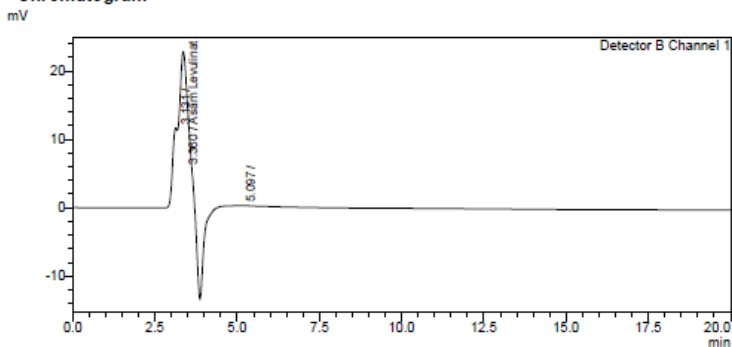


# Analysis Report

## <Sample Information>

Sample Name : Sampel 4  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 4.lcd  
 Method Filename : Asam Levulinat\_Kalibrasi.lcm  
 Batch Filename : 2016\_11\_28\_Analisa HPLC-Adenine.lcb  
 Vial # : 1-20  
 Injection Volume : 20 uL  
 Date Acquired : 14/12/2016 4:23:31 PM  
 Date Processed : 15/12/2016 12:27:00 PM  
 Sample Type : Unknown  
 Level : 1  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## <Chromatogram>



## <Peak Table>

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	3.131	166262	16023	0.000			
2	3.360	739066	30023	2390.432	ppm	V	Asam Levulinat
3	5.097	1334358	9025	0.000			
Total		2239685	55071				

**Gambar A16.** Kromatogram variabel 70 bar



SHIMADZU

LabSolutions

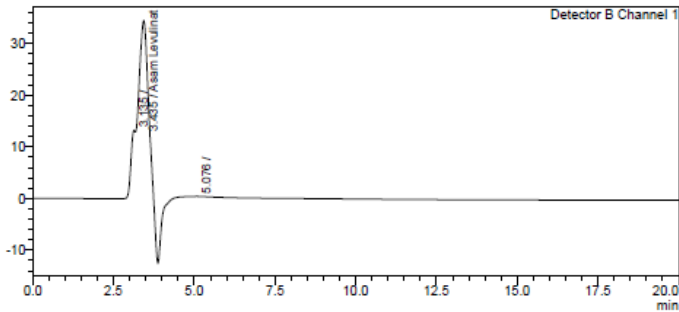
## Analysis Report

## &lt;Sample Information&gt;

Sample Name : Sampel 5  
 Sample ID : 1  
 Data Filename : Sampel 5.lcd  
 Method Filename : Asam Levulinat\_Kalibrasi.lcm  
 Batch Filename : 2016\_11\_28\_Analisa HPLC-Adenine.lcb  
 Vial # : 1-21  
 Injection Volume : 20 uL  
 Date Acquired : 14/12/2016 4:43:56 PM  
 Date Processed : 15/12/2016 12:27:05 PM  
 Sample Type : Unknown  
 Level : 1  
 Acquired by : System Administrator  
 Processed by : System Administrator

## &lt;Chromatogram&gt;

mV



## &lt;Peak Table&gt;

Detector B Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	3.135	173508	17293	0.000			
2	3.435	994989	41984	3368.844	ppm	V	Asam Levulinat
3	5.076	1058205	7831	0.000			
Total		2226702	67087				

Gambar A17. Kromatogram variabel 80 bar

## 7. Cara menghitung pH pada variable tekanan dengan pendekatan (Cheng peng dkk, 2013)

Menurut (Cheng Peng dkk, 2013), untuk mengetahui pH pada kondisi operasi dapat dilakukan melalui pendekatan dengan persamaan sebagai berikut :

$$\text{pH} = A(\text{px}) + B \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{mencari nilai px dengan, } \text{px} = -\log_{10}(x) \dots\dots\dots(2)$$

$$A = a_0 + a_1(T/T_0) + a_2(T/T_0)^2 + a_3(T/T_0)^3 \dots\dots\dots(3)$$

$$B = b_0 + b_1(T/T_0) + b_2(T/T_0)^2 + b_3(T/T_0)^3 \dots\dots\dots(4)$$

Dimana,

x = fraksi mol CO<sub>2</sub> dalam fasa cair

T = Temperatur operasi

T = Temperatur referensi (305K)

Sedangkan parameter a dan b pada persamaan diatas dapat dilihat pada table berikut:

**Tabel A7.** Parameter dalam persamaan (3) dan (4) untuk pH sebagai fungsi dari px dalam CO<sub>2</sub>-saturated water.

a0	43,7097	b0	-94,8412
a1	-108,047	b1	243,1514
a2	89,7902	b2	-202,787
a3	-24,7552	b3	56,2796

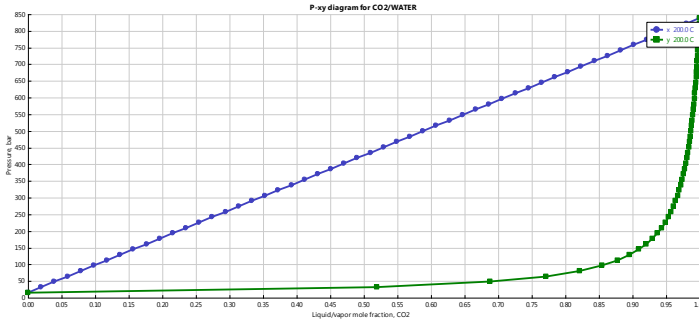
Setelah perhitungan dilakukan, maka data data didapatkan sebagai berikut :

**Tabel A8.** Hasil perhitungan pH pada berbagai tekanan

T	P	x	px	A	B	pH
(K)	(bar)	(mol fraction of CO <sub>2</sub> )				
473	40	0,0297	1,5265	0,2977	3,0981	3,5525
473	50	0,0419	1,3778	0,2977	3,0981	3,5082
473	60	0,0540	1,2672	0,2977	3,0981	3,4753

473	70	0,0662	1,1792	0,2977	3,0981	3,4491
473	80	0,0783	1,1060	0,2977	3,0981	3,4273

- Data grafik fraksi mol CO<sub>2</sub> yang larut dalam fasa cair dengan Aspen Plus :



**Gambar A18.** P-xy diagram for CO<sub>2</sub>/WATER

- Contoh perhitungan untuk variable 40 bar

Cara menghitung  $p_x$  :

Fraksi mol CO<sub>2</sub> ( $x$ ) = 0,0297

$$p_x = -\log_{10}(x)$$

$$p_x = -\log_{10}(0,0297)$$

$$p_x = 1,5265$$

cara menghitung nilai A pada tem

Temperatur operasi ( $T$ ) = 473K

Temperatur ruangan ( $T_0$ ) = 305 K

$$A = a_0 + a_1(T/T_0) + a_2(T/T_0)^2 + a_3(T/T_0)^3$$

$$A = 43,7097 + (-108,047)(473/305) + 89,7902(473/305)^2 + (-24,7552)(473/305)^3$$

$$A = 0,2977$$

$$B = b_0 + b_1(T/T_0) + b_2(T/T_0)^2 + b_3(T/T_0)^3$$

$$B = -94,8412 + 243,1514(473/305) + (-202,787)(473/305)^2 + 56,2796(473/305)^3$$

$$B = 3,0981$$

Menghitung pH :

$$\text{pH} = A(\text{px}) + B$$

$$\text{pH} = 0,2977(1,5265) + 3,0981 = 3,5525$$



## BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Dedik Setiawan lahir di Surabaya, 13 Juli 1992 merupakan anak Tunggal. Penulis telah menempuh pendidikan formal dimulai dari SDN Keboan Sikep III, Kecamatan Gedangan - Sidoarjo, SMP Dharma Wanita 1 Sidoarjo, SMK N 3 Buduran – Sidoarjo. Setelah lulus dari SMK N 3 Buduran – Sidoarjo, penulis mengikuti ujian masuk D3 ITS dan diterima di Prodi D3 Teknik Kimia FTI-ITS dan lulus pada tahun 2014. Setelah itu, penulis melanjutkan studi S1 Teknik

Kimia ITS melalui program Lintas Jalur. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas Pra-desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Pemurnian Garam Rakyat menjadi Garam Industri dengan Proses Pencucian” dan skripsi dengan judul “Produksi Asam Levulinat tanpa Katalis dari Buah Trembesi dalam Air Subkritis” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik.

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Irfan Fahrurrozy dilahirkan di Samarinda, 30 Juni 1993 merupakan anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh studi formal dimulai dari SDN 017 – Muara Badak, SMP N 02 - Muara Badak, SMAN 3 - Tengarong. Setelah lulus dari SMAN 3 - Tengarong, penulis melanjutkan pendidikan di D3 Teknik Kimia Politeknik Negeri Samarinda dan lulus pada tahun 2014. Setelah itu, penulis melanjutkan S1 Teknik Kimia ITS melalui program Lintas Jalur. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas pra desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Pemurnian Garam Rakyat menjadi Garam Industri dengan Proses Pencucian” dan skripsi dengan judul “Produksi Asam Levulinat tanpa Katalis dari Buah Trembesi dalam Air Subkritis” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik.